
Terahertzspektroskopie zur Charakterisierung ungeordneter Halbleiter

Thomas Arend



München 2018

Terahertzspektroskopie zur Charakterisierung ungeordneter Halbleiter

Thomas Arend

Dissertation
an der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Thomas Arend
aus München

München, den 30.10.2018

Erstgutachter: Prof. Dr. Roland Kersting
Zweitgutachter: Prof. Dr. Thomas Weitz
Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.2018

Tempus fugit

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, das Verständnis des Ladungsträgertransportes in neuartigen poly- und nanokristallinen Halbleitern zu erweitern. In diesen Materialien wird der Ladungsträgertransport durch Korngrenzen behindert, was eine Charakterisierung mit herkömmlichen Methoden erschwert, wenn nicht sogar unmöglich macht. Daher wird bei der neuen Technik der Terahertz-Elektromodulations-Spektroskopie (THz-EMS) eine alternative Herangehensweise gewählt. Hier regt das elektrische Feld eines THz-Pulses die Ladungsträger zur Oszillation an. Die Auslenkung der Ladungsträger ist dabei so gering, dass nur ein kleiner Teil an den Korngrenzen gestreut wird. Der Großteil reagiert auf das anregende THz-Feld mit einem Drude-Verhalten, was bei der Transmission des THz-Pulses zu dessen Absorption und Dispersion führt. Aus dieser Änderung lassen sich fundamentale Transportparameter wie die effektive Masse und die Streuzeit der Ladungsträger bestimmen, was an drei grundsätzlich verschiedenen Materialien belegt wird.

Untersuchungen an Galliumnitrid-Dünnschichten zeigen, dass wichtige Parameter des Ladungsträgertransportes durch die THz-EMS quantitativ korrekt bestimmt werden können. Eine hohe Dichte an Fadenversetzungen in den Dünnschichten schränkt die Perkolation des Ladungsträgergases ein, was aber keine Auswirkung auf die lokale Beweglichkeit der Ladungsträger hat. Obwohl die Charakterisierung mit klassischen Methoden in diesem Fall nicht möglich ist, zeigen die THz-Experimente die Eigenschaften des lokalen Transports. Die Experimente offenbaren auch, dass hohe Konzentrationen mobiler Ladungsträger die Fadenversetzungen effizient abschirmen und der makroskopische Transport dadurch kaum noch behindert wird.

Experimente an polykristallinen Dünnschichten aus dem organischen Material Pentacen ergeben eine Beweglichkeit, die dem bisherigen Rekordwert in Einkristallen nahe kommt. Des Weiteren zeigen die THz-Messungen, dass der Ladungsträgertransport innerhalb der Körner mit dem Drude-Modell beschrieben werden kann. Zusätzlich wird die Streuzeit der Ladungsträger bestimmt und eine Obergrenze für deren effektive Masse gegeben.

Gebräuchliche Modelle beschreiben den Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern im Rahmen eines Einzelteilchen-Bildes. Die THz-Experimente an dem organischen Halbleiter C_{12} -BTBT- C_{12} weisen darauf hin, dass diese Annahme zu kurz greift. Vielmehr lässt sich das Zusammenspiel aus Bandtransport, Abschirmung und kollektiver Reaktion des Ladungsträgergases hinreichend mit dem Drude-Modell beschreiben.

Abstract

The objective of this work is to advance the understanding of charge carrier transport in novel poly- and nanocrystalline semiconductors. In these materials, however, charge transport is hindered by grain boundaries, which makes classical characterization techniques challenging or even impossible. Thus, an alternative approach is used by the novel technique of terahertz electromodulation spectroscopy (THz-EMS). The electrical field of a THz-pulse leads to an oscillatory motion of the charge carriers. The displacement of the charge carriers is much smaller than the average grain size, so only an insignificant fraction is scattered at the grain boundaries. The vast majority of the charge carriers shows a Drude response which leads to absorption and dispersion of the transmitted THz-pulse. These changes allow for the determination of fundamental transport parameters, such as effective masses and scattering times. This is shown by measurements on three entirely different materials.

Studies of gallium nitride thin-films show that important parameters of the charge transport can be determined quantitatively by THz-EMS. A high density of threading dislocations in the thin-films restricts the percolation of the charge carrier gas, however, this has no impact on the local mobility of the charge carriers. While the characterization with classical techniques seems impossible, the THz-experiments provide valuable insights into the fundamental transport characteristics. Furthermore, the experiments show that the threading dislocations are well screened by high concentrations of mobile charge carriers, which enhances charge transport on macroscopic distances.

Experiments on polycrystalline thin-films of the organic material pentacene reveal a mobility close to the current record value obtained on a single crystal. Additionally, the THz-measurements show that charge transport within the grains can be well described by the Drude model. The scattering time of the charge carriers is determined and an upper limit for the effective mass is given.

Charge carrier transport in organic semiconductors is often described in the framework of single-particle pictures. The THz-EMS experiments on the organic semiconductor C₁₂-BTBT-C₁₂ indicate that this is not sufficient. The interplay of band transport, screening, and the collective response of the charge carrier gas can be well described by Drude transport.

Inhalt

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen der Terahertz-Spektroskopie.....	7
2.1	Erzeugung von Terahertz-Pulsen	8
2.2	Detektion von Terahertz-Pulsen	8
2.3	Terahertz-Spektroskopie an Volumenhalbleitern	11
2.4	Terahertz-Spektroskopie an Dünnschichten	12
2.5	Wechselwirkung zwischen Terahertz-Strahlung und Materie	16
2.5.1	Anorganische Halbleiter	17
2.5.2	Organische Halbleiter	18
2.5.3	Drude-Modell	20
2.5.4	Drude-Smith-Modell.....	23
2.5.5	Modelle effektiver Medien	24
2.6	Transmission durch Dünnschichten und Mehrschichtsysteme.....	27
2.6.1	Reflexion und Transmission an einer Grenzfläche	28
2.6.2	Transmission durch ein Dreischichtsystem	29
2.6.3	Geometrische Eigenschaften bei elektrischer Probenmodulation	31
2.6.4	Differentielle Transmission in Modulationskonfiguration	31
2.6.5	Differentielle Transmission in Generationskonfiguration	34
2.7	Zusammenfassung.....	35
3	Terahertz-Spektrometer	37
3.1	Aufbau zur Terahertz-Spektroskopie	37
3.1.1	Beschreibung des optischen Aufbaus	37
3.1.2	Elektrische Konfiguration zur Detektion von Terahertz-Signalen	38
3.1.3	Elektrische Konfiguration der differentiellen Terahertz-Spektroskopie	40
3.2	Komponenten des Spektrometers	42
3.3	Charakterisierung des Spektrometers.....	44
3.3.1	Eigenschaften der Terahertz-Strahlung	44
3.3.2	Störsignale	46
3.3.3	Grenzen der Modulationstechnik	49

4	Herstellung der Proben	53
4.1	Physikalische Gasphasenabscheidung	54
4.1.1	Grundlagen	54
4.1.2	Technische Spezifikationen der verwendeten Anlage	55
4.2	Chemische Gasphasenabscheidung	56
5	Elektrische Charakterisierung	61
5.1	Van-der-Pauw-Messung	61
5.2	Charakterisierung von Feldeffekt-Transistoren	63
6	Hochfrequenzleitfähigkeit von Galliumnitrid	67
6.1	Aufbau von Galliumnitrid Dünnschichten	68
6.2	Probenherstellung	69
6.3	Grundcharakterisierung	69
6.4	Terahertz-Charakterisierung	70
6.5	Zusammenfassung	76
7	Hochfrequenzleitfähigkeit von Pentacen.....	77
7.1	Probenherstellung	78
7.2	Grundcharakterisierung	80
7.3	Terahertz-Charakterisierung	80
7.4	Zusammenfassung	84
8	Hochfrequenzleitfähigkeit von Didodecyl-Benzothieno-Benzothiophene	87
8.1	Probenherstellung	88
8.2	Terahertz-Charakterisierung	91
8.3	Degradation	98
8.4	Zusammenfassung	103
9	Zusammenfassung und Ausblick	105
10	Anhang	109
10.1	Transmission durch Mehrschichtsysteme	109
10.1.1	Reflexion und Transmission an einer Grenzfläche	109
10.1.2	Transmission durch ein Dreischichtsystem	110

Literaturverzeichnis.....	113
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	125
Publikationen	130
Danksagung.....	133

1 Einleitung

Elektronische Geräte sind elementarer Bestandteil des täglichen Lebens und essenziell für den weltweit wachsenden Wohlstand. Die wichtigsten Anwendungsbereiche sind Datenverarbeitung und Telekommunikation [1]. Aber auch die Themen Beleuchtung [2], Photovoltaik [3] und die Automobilbranche [4] gewinnen zunehmend an Bedeutung. Als unverzichtbarer Baustein in fast allen elektronischen Geräten hat sich die Halbleitertechnik zur Schlüsseltechnologie des 20. Jahrhunderts entwickelt [5]. Von 1997 bis 2017 stieg der weltweite Umsatz der Hersteller von Halbleiterprodukten von etwa 80 auf über 400 Milliarden US-Dollar [1]. Es ist zu erwarten, dass sich dieser Trend fortsetzt [6].

Die industrielle Herstellbarkeit von hochreinem Silizium brachte Mitte der 1950er Jahre den Durchbruch in der Halbleitertechnik. Bis heute ist Silizium das am meisten verwendete Material in der Halbleiterelektronik. In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl neuartiger Halbleitermaterialien wie beispielsweise Polymere [7–10], Nano-drähte [11], zweidimensionale Materialien [12] und Nanokristall-Schichten [13,14] entwickelt. Ziel ist es, Anwendungsbereiche zu erschließen die mit einkristallinen Materialien nur schwer erreichbar sind. Hierzu gehören insbesondere Solarzellen [15,16], RFID-Systeme (englisch: radio-frequency identification) [17], lichtemittierende Dioden [18,19] und die Displaytechnik [20–22]. Außerdem ergeben sich neue technologische Anforderungen an die Produkte, welche mit bisherigen Halbleitermaterialien nicht erfüllt werden können – zum Beispiel Biokompatibilität [23] und mechanisch flexible Elektronik [24].

Die physikalischen Mechanismen des Ladungsträgertransportes sind für viele der neuartigen Halbleiter noch nicht geklärt. Mit theoretischen Mitteln können ihre elektronischen Eigenschaften daher nicht verlässlich vorhergesagt werden und ein experimenteller Zugang ist unumgänglich. Es wird ein Verfahren benötigt, welches einen Blick auf die wesentlichen elektronischen Transporteigenschaften ermöglicht. Erst auf dieser Basis können Transportmodelle entwickelt und die Forschung auf die erfolgversprechendsten Materialien fokussiert werden.

Fundamentale Transportparameter sind die Streuzeit und die effektive Masse der Ladungsträger. Diese Größen lassen sich im Rahmen eines Transportmodells, wie

dem klassischen Drude-Modell, mit sekundären Transportgrößen, wie der Ladungsträgermobilität und der Leitfähigkeit, verknüpfen [25–27]. Im Falle einkristalliner Halbleiter sind die sekundären Transportgrößen häufig durch klassische Techniken wie Van-der-Pauw-, Hall-, Feldeffekttransistor- (FET) und Flugzeitmessungen zugänglich, die den Ladungsträgertransport über makroskopische Distanzen untersuchen [28]. Zyklotron-Resonanz-Messungen [29] und ARPES-Studien (englisch: angle-resolved photoemission spectroscopy) [30] ergänzen das Verständnis, da diese Methoden die Messung effektiver Massen erlauben. Hiermit können die Streuzeiten abgeleitet und Transportmodelle verifiziert werden.

Neuartige Halbleiter liegen aber in der Regel als polykristalline Dünnschichten mit begrenzter Fernordnung vor. Korngrenzen und Defekte in ungeordneten Halbleitern behindern einen makroskopischen Transport stark. Die Anwendungsmöglichkeiten vieler elektronischer Charakterisierungstechniken sind daher entsprechend begrenzt [31]. Besonders problematisch sind die Einschränkungen bei organischen Halbleitern, wo mehrere Störfaktoren zusammenkommen [32] und elektronische Charakterisierungstechniken größte Sorgfalt erfordern. Aufsehen hat in diesem Zusammenhang jüngst eine Publikation von E. Bittle erregt, in der belegt wurde, dass publizierte Werte für Mobilitäten in FET-Studien um bis zu eine Größenordnung vom realen Wert abweichen [33]. Die angesprochene Methode der Zyklotron-Resonanz-Messung ist grundsätzlich zur Bestimmung der effektiven Masse in polykristallinen Materialien geeignet. Allerdings verhindert die geringe Streuzeit in modernen Halbleitern häufig den Einsatz dieser Technik.

Alternativ kann der Ladungsträgertransport auch optisch charakterisiert werden. Zahlreiche Arbeiten befassen sich bereits mit der Wechselstrom-Leitfähigkeit (AC) von verschiedensten Halbleitern. Hierzu gehören Volumenhalbleiter wie Silizium [34–36] und GaAs [37,38], zweidimensionale Elektronengase [39,40] und diverse Nanomaterialien [41–49].

Zur Untersuchung von Materialien mit begrenzter Fernordnung bietet sich besonders die Terahertz-Spektroskopie (THz-Spektroskopie) an, da die lokalen Transporteigenschaften untersucht werden (siehe Abbildung 1). Die THz-Strahlung lenkt die Ladungsträger nur um wenige Nanometer aus (≈ 1 nm), was wesentlich geringer als typische Korndurchmesser (≈ 100 nm) ist. Dies macht die Streuung der Ladungsträger an den Korngrenzen unwahrscheinlich. Des Weiteren tragen in Fallen gebundene

Ladungsträger bei THz-Frequenzen nur marginal zur Polarisierung bei [49]. Im Gegensatz zu klassischen Verfahren geben Messungen mit ultrakurzen THz-Pulsen daher einen Einblick in die inhärenten Transporteigenschaften eines Halbleiters, also die Bewegung freier Ladungsträger innerhalb der Körner [50–53].

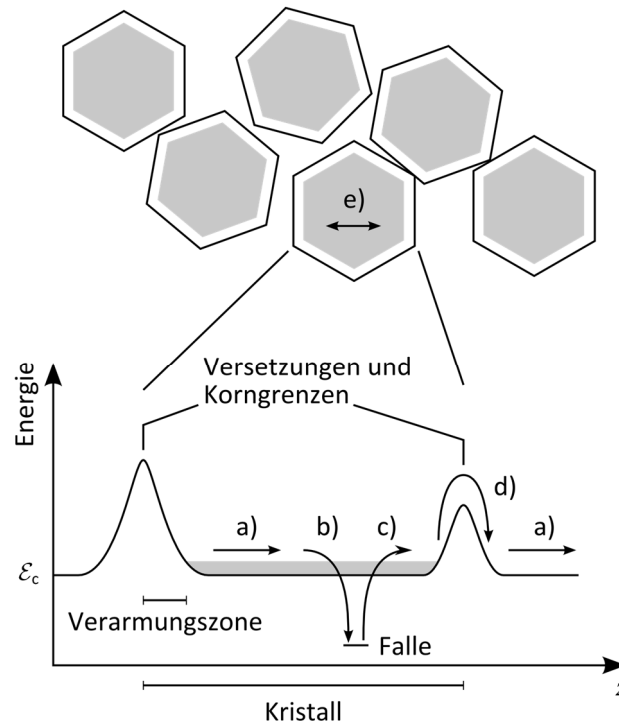


Abbildung 1: Illustration der Transportprozesse in polykristallinen Halbleitern. Terahertz-Messungen geben Einblick in den Bandtransport (a), welcher von den materialinhärenten Transporteigenschaften innerhalb der Körner bestimmt wird. Im Gegensatz hierzu wird der makroskopische Transport durch Einfang in Fallen und Re-Emission (b und c) sowie Hüpfttransport über Korngrenzen (d) verlangsamt. Die grundlegende Idee von THz-Messungen ist, dass die Strahlung die Ladungsträger nur um wenige Nanometer auslenkt (e), was Streuung an Korngrenzen unwahrscheinlich macht. Zusätzlich tragen Ladungsträger, welche in Fallen gebunden sind, bei THz-Frequenzen nur marginal zur Polarisierung bei.

Bei der THz-Spektroskopie an Dünnschichten ergeben sich große messtechnische Herausforderungen. Die Dipol-Wechselwirkung zwischen Ferninfrarot-Strahlung (FIR) und freien Ladungsträgern ist äußerst gering. Daher übersteigt das Rauschen des Messsystems meist das entsprechende THz-Signal, sofern keine differentiellen Methoden zur Anwendung kommen. In diversen Arbeiten werden zu diesem Zweck Ladungsträger optisch injiziert [42,45–49]. Von Nachteil ist dabei jedoch, dass Elektronen und Löcher gleichzeitig erzeugt und spektroskopiert werden. Eine Differenzierung der Transporteigenschaften bei der Datenauswertung erscheint unmöglich. Als

Alternative zur optischen Injektion von Ladungsträgern können diese auch elektrisch injiziert werden, wie jüngste Arbeiten an anorganischen einkristallinen [54,55] und polykristallinen Halbleitern [52] zeigen. Bei dieser Technik der THz-Elektromodulations-Spektroskopie (THz-EMS) ist es möglich, Elektronen und Löcher getrennt voneinander zu spektroskopieren, da der Ladungsträgertyp von der Polarität der injizierenden Spannung abhängt.

Größte Herausforderung der THz-EMS ist, dass nur sehr schwache Signale auftreten. Bei neuartigen Halbleitern wie Perowskiten oder organischen Materialien werden so geringe Signale erwartet, dass bestehende Spektrometer diese nicht mehr auflösen können. Darüber hinaus ist auch die Interpretation der Messwerte nicht abschließend geklärt. Bisherige Messungen an polykristallinem ZnO zeigen deutliche Abweichungen von einem idealen Drude-Verhalten der Ladungsträger. Die Messwerte werden jedoch gut durch das Drude-Smith-Modell reproduziert [52]. Da im Rahmen dieses Modells physikalisch unbegründete Annahmen gemacht werden, ist dessen Verwendung aus wissenschaftlicher Sicht unbefriedigend.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das Verständnis des Ladungsträgertransportes in neuartigen kristallinen und nanokristallinen Halbleitern zu erweitern. Hierzu wird zunächst ein messtechnischer Zugang zu den wichtigsten Transportparametern wie Streuzeit, effektive Masse, Mobilität und Leitfähigkeit entwickelt. Dies erfordert insbesondere eine Verbesserung des Rausch- und Störungsverhaltens des bestehenden THz-Spektrometers. Einhergehend mit den kleinen Messsignalen sind auch die Zuverlässigkeit der Apparatur und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wesentlicher Bestandteil der Weiterentwicklung. Zusätzlich soll eine Probenstruktur entwickelt werden, die eine globale Anwendbarkeit der Messtechnik auf polykristalline Dünnschichten und Nanomaterialien erlaubt. Zur Interpretation der Messwerte wird unter Berücksichtigung der makroskopischen und mikroskopischen Probengeometrien eine neue Methode entwickelt. Das verbesserte Messsystem wird zunächst zur Charakterisierung eines polykristallinen anorganischen Halbleiters (GaN) und anschließend auf zwei polykristalline organische Halbleiter (Pentacen und C₁₂-BTBT-C₁₂) angewendet.

Im Anschluss an diese Einleitung werden im zweiten Kapitel zunächst die Grundlagen der THz-Spektroskopie sowie die Wechselwirkung von THz-Strahlung mit Materie beschrieben. Darauf aufbauend wird eine neue Methode zur Interpretation der Messdaten entwickelt. Gegenstand von Kapitel drei ist der Aufbau des verwendeten

THz-Spektrometers sowie dessen Charakterisierung. Im Mittelpunkt des vierten Kapitels stehen die Techniken zur Herstellung der Proben. In Kapitel fünf werden konventionelle Techniken zur elektrischen Charakterisierung von Halbleitern beschrieben. Der experimentelle Teil ist in den Kapiteln sechs bis acht zusammengefasst. Hier werden die THz-Charakterisierungen der untersuchten Materialien GaN, Pentacen und C₁₂-BTBT-C₁₂ diskutiert. Den Abschluss bilden in Kapitel neun die Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick auf weitere Forschungen basierend auf der Technik der THz-EMS.

2 Grundlagen der Terahertz-Spektroskopie

Die THz-Strahlung ist eine elektromagnetische Welle und liegt im Spektrum zwischen der Infrarotstrahlung und den Mikrowellen (siehe Abbildung 2). Sie deckt einen relativ engen Spektralbereich am langwelligen Ende des Infraroten ab. Die Grenzen des Frequenzbereiches sind nicht einheitlich definiert, meist wird so jedoch der Bereich bezeichnet, der sich von 0.1 THz bis 10 THz erstreckt, was Wellenlängen von 0.03 mm bis 3 mm entspricht. Somit ist der Bereich der THz-Strahlung nahezu deckungsgleich mit dem Bereich des Ferninfraroten.

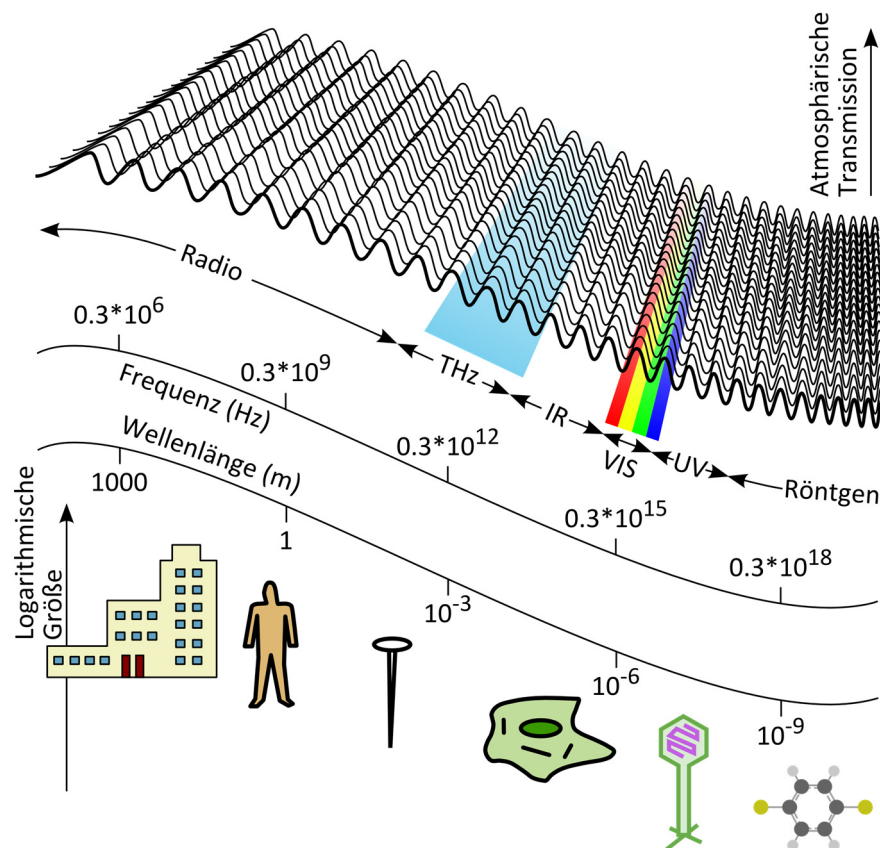


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Spektrums elektromagnetischer Wellen. Zur besseren Anschauung sind zu den jeweiligen spektralen Bereichen Objekte abgebildet, deren Größe in etwa der Wellenlänge der Strahlung entspricht [56].

Historisch gesehen war dieser Spektralbereich lange Zeit nur schwer zugänglich. Zum einen können durch heterodyne Detektion, also klassische Radiotechniken, solch hohe Frequenzen nur unter Verlust der Phaseninformation erreicht werden [57].

Zum anderen müssen direkte Messungen der THz-Strahlung auf bolometrische Methoden zurückgreifen, was meist mit einem kleinen Signal-Rausch-Abstand verbunden ist. Dagegen lassen Messungen mit gepulster Strahlung Korrelationstechniken zu. Hierdurch wird auch das Rauschen reduziert, indem nur jener Anteil des Rauschens detektiert wird, der im Zeitfenster der Korrelation liegt [58]. Insgesamt zeichnen sich diese auf Korrelation basierenden Techniken, meist THz-Techniken genannt, durch ein geringeres Rauschen aus, als klassische FIR-Methoden.

2.1 Erzeugung von Terahertz-Pulsen

Als THz-Puls wird ein kurzer Wellenzug elektromagnetischer Strahlung bezeichnet, dessen Spektrum sich größtenteils über den THz-Bereich erstreckt. Es ist eine Vielzahl an Quellen bekannt, welche kohärente THz-Strahlung emittieren: von Quantenkaskadenlasern [59] über Synchrotrone [60] bis hin zu einfachen Transistoren [61]. Für die hier vorgestellten Experimente wird allerdings eine Technik benötigt, welche gepulste THz-Strahlung mit Repetitionsraten um 100 MHz, hoher Intensität und geringem Rauschen erzeugt. Daher wird hier ein Emitter verwendet, dessen Prinzip auf ultrakurzen Driftströmen beruht.

Diese Technik ähnelt dem sogenannten Auston-Switch [62–65]. Der Emitter besteht aus Elektroden, die auf einem Halbleiter aufgebracht sind (siehe Abbildung 3). Zur Emission von THz-Strahlung wird mit einem kurzen Laserpuls im Halbleiter ein Elektron-Loch-Plasma generiert. Im Feldbereich werden die Ladungsträger beschleunigt, was mit der Emission von THz-Strahlung verbunden ist. Gleiches gilt wenn der Ladungsträgertransport nach kurzer Zeit zum Erliegen kommt, weil die fotogenerierten Ladungsträger das beschleunigende Feld abgeschirmt haben.

2.2 Detektion von Terahertz-Pulsen

Terahertz-Strahlung kann mit einer Vielzahl von Detektoren erfasst werden. Zur Unterscheidung bietet sich eine Unterteilung in zwei Kategorien an. Bei der einen Kategorie wird die Energie der Strahlung gemessen. Hierzu zählen Bolometer [66,67], Golay-Zellen [68], Quantenpunkt-Detektoren [69] und Einzel-Elektronen-Transistoren [70]. Bei der anderen Kategorie handelt es sich um Detektionsprinzipien, bei denen

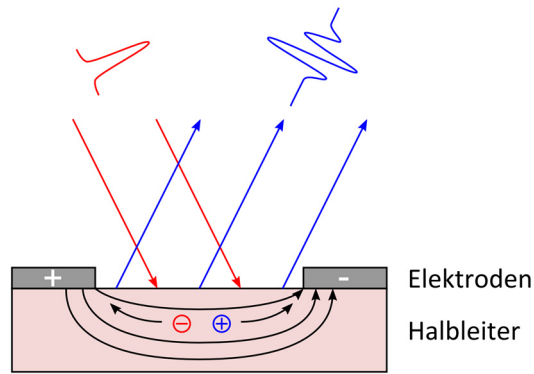


Abbildung 3: Erzeugung von THz-Strahlung. Elektroden werden auf einen Halbleiter aufgebracht und eine Spannung angelegt. Dies induziert ein elektrisches Feld im Halbleiter. Durch einen Laserpuls (rot) wird ein Elektron-Loch-Plasma generiert und die Ladungsträger durch das elektrische Feld beschleunigt. Die hierdurch entstehende Strahlung (blau) liegt im THz-Bereich.

die zeitliche Entwicklung des elektrischen Feldes der THz-Strahlung aufgelöst wird. Hier sind die bestimmenden Techniken die Detektion mittels Auston-Schaltern [63] und die elektrooptische Abtastung [71,72].¹ Bei diesen Techniken wird der Detektionsmechanismus mit einem Laserpuls sensibilisiert, der wesentlich kürzer ist als der THz-Puls. Um die zeitliche Entwicklung des THz-Pulses zu erfassen, sind mehrere Messungen notwendig, bei denen THz-Puls und Laserpuls gegeneinander zeitlich verzögert werden.

Für die hier vorgestellten Messungen ist es notwendig, einen THz-Puls zeitlich aufzulösen. Mit der Technik der elektrooptischen Abtastung können höhere Bandbreiten erreicht werden als mit Auston-Schaltern [73]. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich mit einem Spektrometer, welches auf dem Prinzip der elektrooptischen Abtastung beruht, gemessen. Die Bandbreite der Anlage entspricht gut den Zeitskalen und Frequenzen jener Dynamiken, die in Halbleitern relevant sind.

Abbildung 4 illustriert für einen Laserpuls exemplarisch das Messprinzip. Hierbei wird derselbe Laserpuls zur Generation eines THz-Pulses sowie zu dessen Detektion verwendet. Dazu wird der Laserpuls durch einen Strahlteiler in Anregungs- und Abfragepuls aufgeteilt. Der Anregungspuls wird zur Erzeugung eines THz-Pulses genutzt, welcher auf einen elektrooptischen Kristall fokussiert wird [74]. Das elektri-

¹ Auston-Schalter sind Antennen, die für ein kurzes Zeitintervall mit einem Laserpuls sensibilisiert werden.

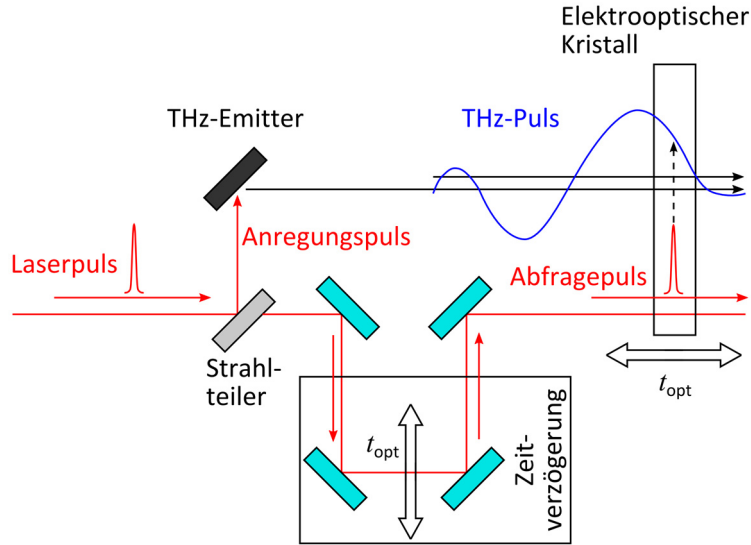


Abbildung 4: Prinzip der elektrooptischen Abtastung. Ein Laserpuls wird mittels eines Strahlteilers aufgeteilt. Ein Puls wird zur Erzeugung der THz-Strahlung genutzt, welche auf einen elektrooptischen Kristall fokussiert wird. Der andere Puls wird mit dem THz-Puls räumlich und zeitlich überlagert und propagiert mit diesem durch einen elektrooptischen Kristall. Durch eine Verzögerungsstufe kann der THz-Puls an verschiedenen Zeitpunkten abgetastet werden.

sche Feld des THz-Pulses ändert aufgrund des Pockels-Effektes die Brechungsindexe der ordentlichen und außerordentlichen Kristallrichtungen. Der linear polarisierte Abfragepuls wird mit dem THz-Puls räumlich und zeitlich überlagert und propagiert mit diesem durch den elektrooptischen Kristall. Infolgedessen erfährt der abfragende Laserpuls eine Drehung seiner Polarisationsrichtung, welche von der Stärke des vorliegenden THz-Feldes abhängt. Damit diese Drehung gemessen werden kann, ist es zweckmäßig, den abfragenden Laserpuls in zwei orthogonal zueinander polarisierte Pulse aufzuteilen (nicht in Abbildung 4 dargestellt). Deren jeweilige Leistung wird durch Fotodioden in ein elektrisch messbares Signal umgewandelt. Für die in dieser Arbeit verwendete Geometrie des Messaufbaus gilt nach Planken et al. [75] folgender Zusammenhang zwischen dem erzeugten Fotostrom ΔI und der Amplitude des elektrischen Feldes E_{THz} :

$$\Delta I = \frac{I_p \omega \eta^3 r_{41} d}{2c_0} E_{\text{THz}} . \quad (1)$$

Hierbei sind r_{41} der elektrooptische Koeffizient, d die Dicke und η der Brechungsindex des elektrooptischen Kristalls. Weiterhin ist I_p der Strom einer Fotodiode und

ω die Kreisfrequenz der THz-Strahlung. Ändert sich die Polarisationsrichtung des abfragenden Laserpulses, so ändert sich die jeweilige Leistung der aufgeteilten Pulse. Das Verfahren zur Messung der Polarisationsdrehung wird in Abschnitt 3.2 ausführlich erläutert.

Durch Änderung des optischen Weges t_{opt} des Abfragepulses mit der Intensität $\mathcal{I}_{\text{Laser}}$ gegenüber dem THz-Puls kann somit der ganze THz-Puls abgetastet werden. Mathematisch lässt sich dies durch folgende Korrelationsfunktion beschreiben:

$$C(t_{\text{opt}}) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} E_{\text{THz}}(t') \cdot \mathcal{I}_{\text{Laser}}(t' + t_{\text{opt}}) dt' . \quad (2)$$

2.3 Terahertz-Spektroskopie an Volumenhalbleitern

Als eine der ersten spektroskopischen Anwendungen von THz-Strahlung wurde die Charakterisierung des Ladungsträgertransportes in Halbleitern identifiziert [36]. Dies ist naheliegend, da die Plasmakante der elektrischen Leitfähigkeit eines Halbleiters fast immer im THz-Bereich liegt:

$$\omega_{\text{Pl}} = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_r \epsilon_0 m^*}} . \quad (3)$$

Hierbei sind m^* die effektive Masse der Ladungsträger, n die Ladungsträgerdichte und e die Elementarladung. Daher ist zu erwarten, dass bei der Messung der Absorption von THz-Strahlung durch einen Halbleiter auch auf die Hochfrequenzleitfähigkeit geschlossen werden kann. Während klassische elektronische Verfahren wie Hall-Messungen oder Vierpunkt-Messungen den Wert der Gleichstromleitfähigkeit liefern [28], wird mit der THz-Spektroskopie der spektrale Verlauf der Leitfähigkeit zugänglich. Diese erweiterte Einsicht erlaubt es, physikalische Modelle für den Ladungsträgertransport wesentlich weitgehender zu überprüfen.

Um eine ausreichende Absorption zu gewährleisten, wurden die ersten Arbeiten technisch an Halbleiterproben realisiert, deren Dicke im Millimeterbereich lag [35]. Gemessen wurde die Transmission der THz-Strahlung durch die Halbleiterprobe $E_b(t)$ und eine Referenz ohne Halbleiterprobe $E_a(t)$ (siehe Abbildung 5). Aus dem

differentiellen THz-Signal $\Delta E = E_a - E_b$ kann auf die Eigenschaften des Ladungsträgertransportes in der Probe geschlossen werden.

Dieses Verfahren ist aber nur möglich, wenn die Dicke der Proben mit etwa 300 μm bis 2 cm in der Größenordnung einer Absorptionslänge der THz-Strahlung im untersuchten Material [34–36,38,76] liegt. Die Leitfähigkeiten der meisten Volumenhalbleiter sind heutzutage jedoch mit elektronischen Methoden einfach zu ermitteln. Insofern bietet die Charakterisierung von Volumenhalbleitern mit THz-Spektroskopie kaum neue Erkenntnisse. Es stellt sich aber eine neue Herausforderung: Viele der heute relevanten Materialien sind aus verschiedensten Gründen nicht als Volumenhalbleiter verfügbar.

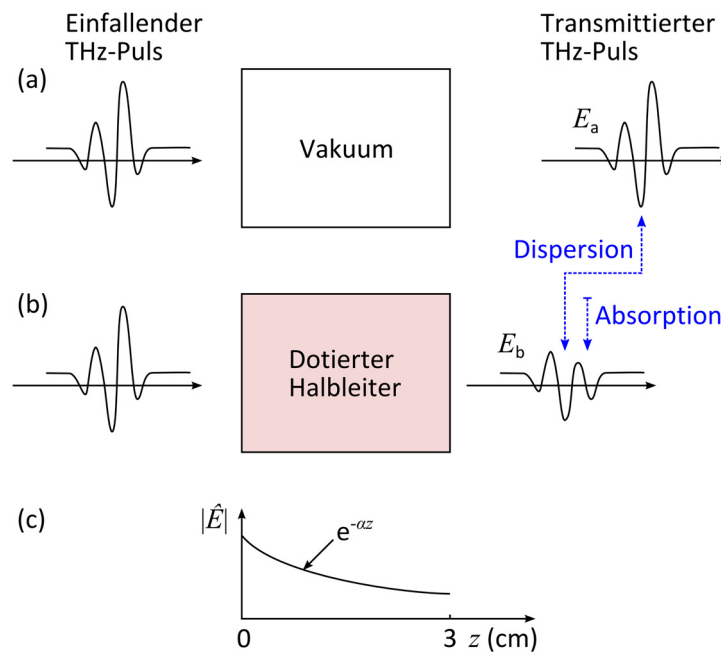


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer differentiellen THz-Transmissionsmessung. (a) Der THz-Puls propagiert durch Vakuum ($E_a(t)$). (b) Eine Probe ist in den Strahlengang eingebracht und führt zu Dispersion und Absorption des THz-Pulses ($E_b(t)$). (c) Exemplarischer Verlauf der maximalen Amplitude des elektrischen Feldes bei Transmission eines THz-Pulses durch eine Probe mit Extinktionskoeffizient α .

2.4 Terahertz-Spektroskopie an Dünnschichten

Während die Anwendungsmöglichkeiten der THz-Spektroskopie an Volumenhalbleitern heutzutage begrenzt sind, ergeben sich mit Halbleiter-Dünnschichten attraktive Al-

alternativen. Im Fokus neuerer Studien stehen zunehmend die Ladungsträgerdynamiken in Nanostrukturen [42,46–49], Dünnschichten [41,43–45], organischen Halbleitern [51,77,78] und neuartigen Materialien wie Perowskiten [79,80].

Im Gegensatz zu konventionellen elektronischen Methoden kann die THz-Spektroskopie bei diesen poly- und nanokristallinen Systemen neue Einblicke in den Ladungsträgertransport verschaffen. Ein Grund hierfür wird in Abbildung 6 deutlich, die eine Zweipunktmessung illustriert.

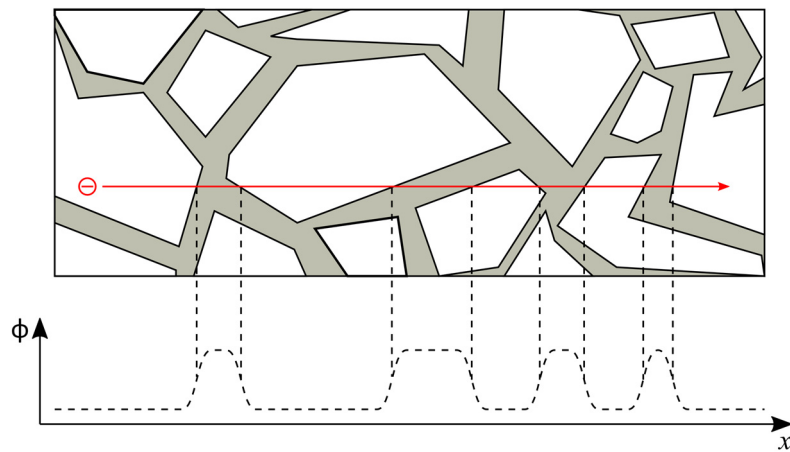


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Morphologie eines polykristallinen Dünnschichts. Die weißen Formen zeigen Kristallite und die grauen Flächen entsprechen den Korngrenzen. Zusätzlich ist im unteren Teil qualitativ die Potentialverteilung der Struktur dargestellt, welche ein Ladungsträger entlang des eingezeichneten roten Pfades überwinden muss.

Halbleiterdünnschichten sind meist polykristallin mit Kristallgrößen im Bereich um 100 nm. Auf dem Weg von einer Elektrode zur anderen müssen die Ladungsträger Korngrenzen überwinden, wodurch die Leitfähigkeit herabgesetzt wird [9,81]. Die effektive Beweglichkeit μ_{eff} ergibt sich nach Horowitz et al. [82] zu

$$\frac{1}{\mu_{\text{eff}}} = \frac{1}{\mu_g} + \frac{1}{\mu_b}, \quad (4)$$

mit den Beweglichkeiten μ_g innerhalb der Körner und μ_b innerhalb der Korngrenzen. Insbesondere bei Materialien mit hochbeweglichen Ladungsträgern innerhalb der Körner wird die extern gemessene Beweglichkeit durch die geringe Beweglichkeit innerhalb der Korngrenzen bestimmt. Ein Blick auf die materialinhärenten Transportprozesse ist somit nicht möglich. Gleiches gilt auch für Vierpunkt-, Hall- und Van-der-Pauw-Charakterisierungen sowie Flugzeitmessungen.

Im Gegensatz dazu geben Messungen mit ultrakurzen THz-Pulsen Einblick in den Bandtransport, welcher von den materialinhärenten Transporteigenschaften innerhalb der Körner bestimmt wird. Zum einen lenkt die Strahlung die Ladungsträger nur um wenige Nanometer aus, was die Streuung an Korngrenzen unwahrscheinlich macht. Zum anderen tragen Ladungsträger, die in Fallen gebunden sind, bei THz-Frequenzen nur marginal zur Polarisierung bei [49].

So attraktiv die THz-Charakterisierung von Dünnschichten auch ist, so groß sind die Herausforderungen: Zum einen die geringe Dicke, zum anderen die Leitfähigkeit vieler neuer Materialien, welche oft um mehrere Größenordnungen kleiner ist als die gängiger Volumenhalbleiter. Beides führt zu sehr schwachen Signalen bei der THz-Spektroskopie. So können Methoden, bei denen sequentiell die Transmission durch die Probe und dann das Referenzsignal ohne Probe gemessen wird, nicht mehr angewendet werden. Zum einen liegt das differentielle THz-Signal $\Delta E = E_a - E_b$ in der Größenordnung der Störsignale, die während der üblichen Dauer einer Messung von E_a und E_b auftreten. Eine Unterscheidung zwischen Störsignal und Messsignal ist somit kaum noch möglich. Zum anderen liegt das differentielle Signal ΔE in der Größenordnung des auftretenden Rauschens, was die Messdauer erheblich verlängert und damit die Schwierigkeiten mit den Störungen verstärkt.

Eine Lösung dieser Problematik wäre die gleichzeitige Messung der Signale E_a und E_b . Dies erlaubt, ein relatives differentielles THz-Signal $\Delta E / E_a = (E_a - E_b) / E_a$ zu ermitteln. Durch die Normierung auf das Referenzsignal E_a werden Störungen unterdrückt und ausreichend lange Integrationszeiten ermöglicht. Aktuell ist keine Methode bekannt, beide Signale gleichzeitig aufzunehmen. Eine praktikable Lösung des Problems besteht darin, die Probe im Strahlengang zu belassen und die Ladungsträgerdichte mit ausreichend hoher Frequenz zu modulieren, da lediglich freie Ladungsträger die Transmission der THz-Strahlung beeinflussen (siehe Abschnitt 2.5). So können das Referenzsignal E_a und das modulierte Signal E_b quasi-gleichzeitig, also in kurzer Abfolge wiederholt, gemessen werden.

Eine Methode, in einem Halbleiter zusätzliche freie Ladungsträger zu erzeugen, ist deren optische Injektion. Dies zeigen diverse Veröffentlichungen zu verschiedensten Materialien wie TiO_2 [49], Anordnungen aus InP-Nanoteilchen [48], ZnO-Nanodrähten [46], mikrokristallinem Silizium [83], ZnO [43,84] und Silizium Nanokristallen [45]. Allerdings werden dadurch Elektronen und Löcher gleichzeitig erzeugt und tragen zum THz-Signal $\Delta E / E_a$ bei. Eine Differenzierung der Transporteigenschaften bei der

Datenauswertung erscheint unmöglich. Darüber hinaus ist eine präzise experimentelle Kontrolle der tatsächlich generierten Ladungsträgerdichte höchst anspruchsvoll.

Alternativ bietet sich die elektrische Modulation zur Änderung der freien Ladungsträgerdichte an [40,55,85–87]. Diese hat den Vorteil, dass nur ein Ladungsträgertyp untersucht wird, da über eine Elektrode entweder Elektronen oder Löcher injiziert werden. In Abbildung 7 ist dies an einem p-dotierten Halbleiter gezeigt. Je nach Polarität und Stärke der angelegten Spannung kann der Halbleiter aus dem Gleichgewicht (a) in die Anreicherung (b), Verarmung (c) oder Inversion (d) getrieben werden.

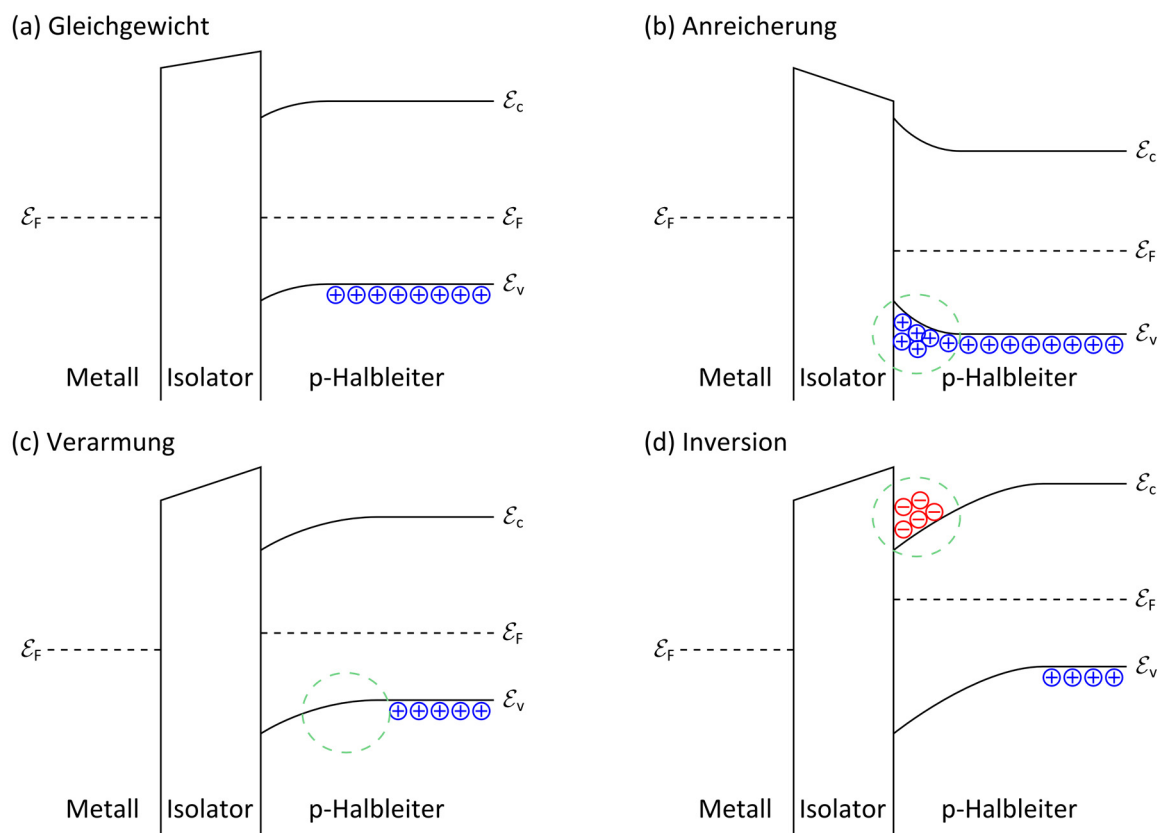


Abbildung 7: Banddiagramme eines p-Halbleiters während der Elektromodulation. In den Zuständen (a) bis (d) werden verschiedene Spannungen $U_{\text{Met-HI}}$ zwischen Metall und Halbleiter angelegt, wie der Unterschied der Fermi-Energien von Metall und Halbleiter zeigt. (a) Im Gleichgewichtszustand ist $U_{\text{Met-HI}} = 0 \text{ V}$. (b) Für $U_{\text{Met-HI}} < 0 \text{ V}$ werden Löcher an der Grenzfläche zum Isolator angereichert. (c) Bei Spannungen $U_{\text{Met-HI}} > 0 \text{ V}$ wird zunächst die Verarmungszone größer, bis schließlich Inversion (d) auftritt.

Beim Verfahren der Elektromodulation treten allerdings auch große Herausforderungen auf. Zum einen trägt nun nicht einmal mehr die gesamte Dicke des Dünnschichtfilms

zum differentiellen THz-Signal ΔE bei, sondern lediglich die modulierte Ladungsträgerschicht an der Grenze zum Isolator (vgl. Abbildung 7 (a) und (b)). Daher wird ein besonders rauscharmes Spektrometer benötigt. Zum anderen muss ein elektrisches Bauelement hergestellt werden, welches die Modulation möglichst großer Ladungsträgerdichten erlaubt. Dies ist technologisch schwierig, da die zur Modulation benötigten elektrischen Felder auf einer Fläche von mehreren Quadratmillimetern nicht zu einem elektrischen Durchschlag führen dürfen. Ein großer Vorteil der elektrischen Modulation ist jedoch, dass die Dichte der injizierten Ladungsträger über die angelegte Spannung präzise kontrolliert werden kann:

$$n_{2D} = \frac{C}{eA} \cdot U . \quad (5)$$

Die Kapazität C und Fläche A der Bauelemente sind leicht zu ermitteln. Des Weiteren kann die Ladungsträgerdichte auch durch Integration des Ladestroms überprüft werden. Beide Methoden ergaben in Kontrollexperimenten mit hinreichender Genauigkeit das gleiche Ergebnis.

Sobald die technischen Schwierigkeiten überwunden sind, bietet die THz-EMS an polykristallinen Dünnschichten also eine attraktive Möglichkeit, die intrinsische Leitfähigkeit von Halbleitern zu bestimmen. Dies ermöglicht einen Einblick in die zugrundeliegenden Transportmechanismen und erlaubt quantitative Aussagen über Transportparameter wie effektive Massen und Streuzeiten.

2.5 Wechselwirkung zwischen Terahertz-Strahlung und Materie

Terahertz-Strahlung kann auf verschiedene Arten mit Materie wechselwirken. So können optische Phononen in polaren Halbleitern angeregt werden. Des Weiteren entsprechen die Übergangsenergien von lokalisierten Ladungsträgern, Exzitonen und Intersubband-Zuständen häufig der Energie von THz-Strahlung. Letztendlich beeinflussen auch freie Ladungsträger die Transmission von THz-Strahlung durch einen Festkörper. Innerhalb dieser Arbeit ist allerdings nur die Wechselwirkung mit freien Ladungsträgern relevant, da phononische Beiträge in der Elektromodulation nicht

sichtbar sind. Zudem liegen die Resonanzen gebundener Ladungsträger üblicherweise oberhalb der Bandbreite des Aufbaus von etwa 2.7 THz [88,89].

2.5.1 Anorganische Halbleiter

Die Eigenschaften kristalliner anorganischer Halbleiter gehen auf ihre chemischen Bindungen zurück. Bei elementaren Halbleitern dominiert die kovalente und bei Verbindungshalbleitern eine gemischt kovalent-ionische Bindung. Anhand des Bändermodells lassen sich die wesentlichen Eigenschaften des Ladungsträgertransportes erklären. In diesem Abschnitt werden kurz die Aspekte dieses Modells dargestellt, die für das Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Für ausführlichere Darstellungen sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [27,29,90–92].

Im Rahmen dieser Arbeit ist lediglich die Intrabandanregung von Ladungsträgern relevant, daher kann auf mehrbändige Schemata verzichtet werden. Es ist also ausreichend, den Transport von Bloch-Elektronen mit einer einbändigen Dispersionsrelation in der ersten Brillouin-Zone zu beschreiben, welche den Zusammenhang von Energie \mathcal{E} und Wellenvektor k berücksichtigt.

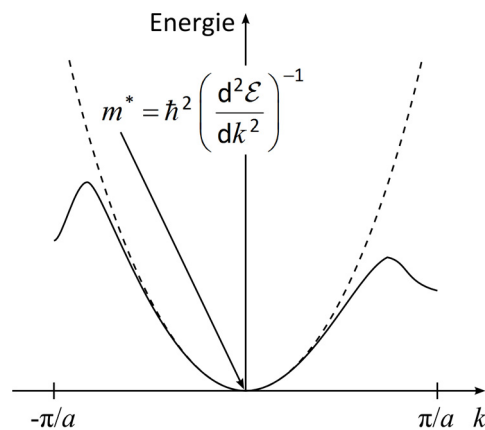


Abbildung 8: Beispielhafte Dispersionsrelation eines Leitungsbandes in der ersten Brillouin-Zone (Linie) und Approximation im Bandminimum durch ein Taylorpolynom des Grades 2 (gestrichelte Linie). Die effektive Masse der Elektronen wird aus der Krümmung der Parabel im Minimum ermittelt.

Der Verlauf der Dispersionsrelation kann in der Nähe des Minimums durch ein Taylorpolynom des Grades 2 genähert werden (siehe Abbildung 8):

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2 + \mathcal{O}(k^3) . \quad (6)$$

Der quadratische Term des Taylorpolynoms entspricht dabei der newtonschen kinetischen Energie eines harmonischen Oszillators für ein Elektron mit der effektiven Masse m^* . Die effektive Masse unterscheidet sich von der Masse m_e eines freien Elektrons und berücksichtigt bereits die Potentialtopologie innerhalb der Einheitszelle. Dies ermöglicht die Verwendung der Newtonschen Bewegungsgleichungen, sodass auf die Beschreibung mittels der Schrödingergleichung verzichtet werden kann. Aufgrund der Einfachheit wird das Konzept der effektiven Masse häufig verwendet und ist im Rahmen dieser Arbeit ausreichend. Die Ausführungen in diesem Unterkapitel gelten analog für Löcher im Valenzband.

2.5.2 Organische Halbleiter

Anders als bei anorganischen Halbleitern, bei denen einzelne oder wenige Atome die Basis des Kristallgitters bilden, bestehen organische Halbleiter meist aus Molekülen. Zunächst wird die intramolekulare elektrische Leitfähigkeit am Beispiel eines einzelnen Polyens endloser Länge erläutert (siehe Abbildung 9).

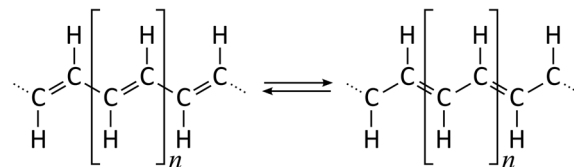


Abbildung 9: Darstellung eines Polyens endloser Länge mit alternierenden Einfach- und Doppel-Bindungen. Zwei energetisch äquivalente Darstellungen dieses π -konjugierten Systems sind möglich, wodurch die π -Orbitale entlang des Moleküls delokalisiert sind.

Zwischen den Kohlenstoffatomen treten Einfach- und Doppel-Bindungen auf. An den Kohlenstoffatomen, die an beiden Bindungsarten beteiligt sind, tritt sp^2 -Hybridisierung auf, was zur Ausbildung von σ - und π -Bindungen führt. Folgen Einfach- und Doppel-Bindungen im direkten Wechsel aufeinander überlappen benachbarte π -Bindungen und man spricht von einem π -konjugierten System. Wie Abbildung 9 illustriert, sind für ein π -konjugiertes Polyen zwei äquivalente Strukturen mit dem

gleichen Energie-Eigenwert möglich. Da folglich keine der beiden Strukturen bevorzugt wird, ist das bindende π -Orbital der Elektronen entlang des Moleküls delokalisiert. Dieser delokalisierte Zustand wäre entartet, da zwei Wellenfunktionen $\psi_{1,2}$ zum gleichen Energie-Eigenwert existieren würden. Diese Entartung wird aufgehoben, indem durch Addition der Wellenfunktionen ein bindender Zustand der Energie $\mathcal{E}_+(\psi_1 + \psi_2)$ und durch Subtraktion ein antibindender Zustand der Energie $\mathcal{E}_-(\psi_1 - \psi_2)$ entsteht. Hieraus folgt eine Bandlücke. Ein ähnliches Phänomen ist in der Festkörperphysik als Peierls-Instabilität bekannt. Hier dimerisieren eindimensionale Metalle spontan und es bildet sich eine Bandlücke aus [93].

Die vorstehende Diskussion der intramolekularen Leitfähigkeit gilt auch für zyklische Polyene und aromatische Kohlenwasserstoffe mit delokalisierten π -konjugierten Systemen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die hier gegebene Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit organischer Moleküle lediglich eine vereinfachte Darstellung der Zusammenhänge ist. Für quantitative Aussagen ist eine Betrachtung im Rahmen der LCAO- bzw. Hückel-Theorie oder der Dichtefunktionaltheorie angebracht [94]. Wie bereits in Abschnitt 2.5.1 erwähnt, ist im Rahmen dieser Arbeit lediglich die Intrabandanregung von Ladungsträgern relevant. Daher wird auf eine weitergehende Diskussion mehrbändiger Schemata verzichtet.

Nach der intramolekularen Leitfähigkeit werden nun die Eigenschaften der intermolekularen Leitfähigkeit organischer Halbleiter betrachtet. Zunächst kann anhand der Anordnung der Moleküle eine Unterscheidung in amorphe und kristalline Strukturen vorgenommen werden (siehe Abbildung 10). Amorphe Materialien zeichnen sich durch eine große Unordnung ohne periodische Strukturen aus. Dies führt zu einer starken Lokalisierung der elektronischen Wellenfunktionen und folglich zu einer geringen Leitfähigkeit. In kristallinen Halbleitern sind die Moleküle periodisch angeordnet. Es tritt lediglich eine teilweise Lokalisierung der elektronischen Wellenfunktionen auf, was höhere Mobilitäten erwarten lässt. Deshalb werden im Rahmen dieser Arbeit kristalline organische Halbleiter untersucht.

Anders als bei anorganischen Halbleitern beruht die Bildung eines Molekülkristalls auf der vergleichsweise schwachen Wechselwirkung durch Wasserstoffbrückenbindungen sowie van-der-Waals-Kräfte. Diese Kopplungsmechanismen bestimmen den intermolekularen Ladungsträgertransport wesentlich [92], da die statische und dynamische Unordnung sowie der Überlapp der Orbitale benachbarter Moleküle von den Bindungsenergien abhängen. Für die resultierende elektronische Struktur sind

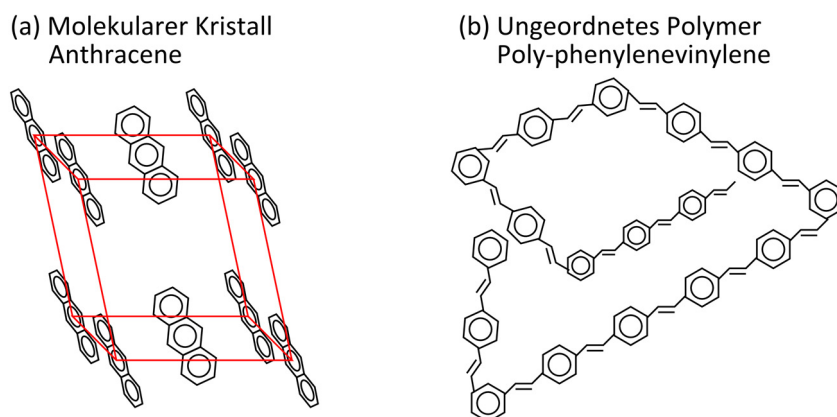


Abbildung 10: (a) Organischer Molekulkristall sowie (b) ungeordnetes Polymer.

zwei Extremfälle denkbar: lokalisierte und delokalisierte Zustände. Erstere, bei denen die Ladungsträger auf einzelnen Molekülen lokalisiert sind, resultieren aus schlechter Periodizität, schlechtem Überlapp benachbarter Molekülorbitale oder tiefen Fallen. Es wird eine geringe Mobilität der Ladungsträger (meist unter $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) erwartet, da diese durch den langsamen Hüpfttransport der Ladungsträger von einem Molekül zum nächsten bestimmt wird. Voraussetzung für eine Delokalisierung der Ladungsträger über mehrere Gitterzellen hinweg ist eine gute Periodizität des Gitters sowie ein guter Überlapp benachbarter Molekülorbitale. Hier kann der Ladungsträgertransport im Rahmen des Bloch-Modells beschrieben werden und die Mobilitäten liegen meist über $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Solche Mobilitäten bleiben dennoch um mehr als zwei Größenordnungen hinter jenen in anorganischen Halbleitern wie Silizium mit $\mu_{\text{hh}} \approx 450 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zurück [27].

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass grundlegende Mechanismen des Ladungsträgertransportes in organischen Halbleitern noch nicht ausreichend verstanden sind [95,96]. Unter den Effekten von denen vermutet wird, dass sie die Mobilität verringern, sind die geringe Bandbreite organischer Halbleiter, polaronische Zustände und die dynamische Lokalisierung der Ladungsträger. Jedoch können diese Phänomene die geringen Mobilitäten, wie sie in organischen FETs beobachtet werden, nicht ausreichend erklären.

2.5.3 Drude-Modell

Die elementaren Grundlagen zum Ladungsträgertransport wurden im Jahr 1900 von Paul Drude [97] entwickelt, um den Transport von Ladungsträgern in Metallen zu beschreiben. Das sogenannte Drude-Modell behandelt die freien Ladungsträger in

Metallen als klassisches ideales Gas: Während ihrer diffusen Bewegung streuen sie an den Gitteratomen, unterliegen aber sonst keinen Wechselwirkungen (siehe Abbildung 11). Die fundamentalen Annahmen des Modells sind mit dem heutigen Wissen zur Quantenmechanik und Festkörperphysik nicht haltbar [98].² Trotz dieser grundsätzlich falschen Annahmen beschreibt das Drude-Modell den Ladungsträgertransport in Halbleitern dennoch mit großer Genauigkeit quantitativ korrekt [29]. In dieser Arbeit stellt die Drude-Leitfähigkeit daher ein wesentliches Konzept zur Interpretation der Messwerte dar.

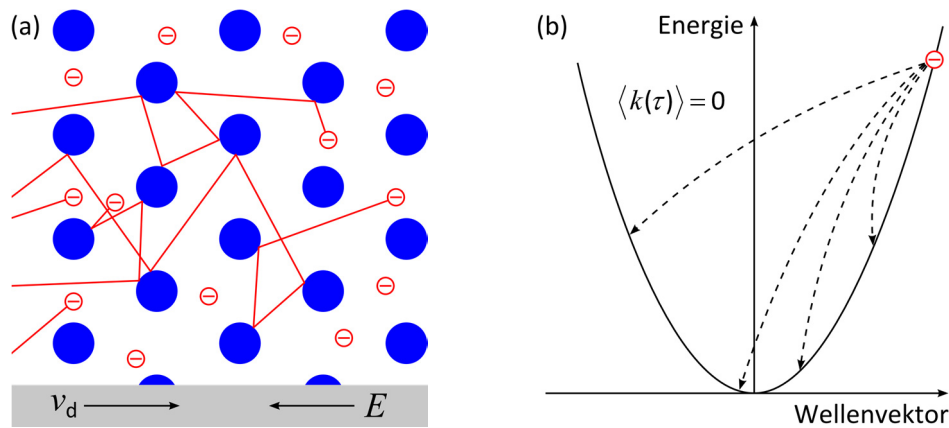


Abbildung 11: (a) Naive Darstellung des Ladungsträgertransportes nach dem Drude-Modell. Aufgrund eines äußeren elektrischen Feldes E driften die Elektronen (rot) mit einer mittleren Geschwindigkeit v_d durch das Metall. Dabei streuen sie an den schwereren, stationären Gitterionen (blau). Darstellung in Anlehnung an [101]. (b) Reduziertes Zonenschema des Leitungsbandes eines Halbleiters im Bereich der parabolischen Näherung. Durch Streuung an den Gitterionen erfahren die Elektronen Intrabandübergänge (gestrichelte Linien). Der Erwartungswert des Impulses nach der Stoßzeit ist dabei Null: $\langle k(\tau) \rangle = 0$.

Werden die Ladungsträger in einem zeitabhängigen äußeren elektrischen Feld $E(t)$ beschleunigt, so streuen sie im statistischen Mittel mit einer Rate $\gamma = 1/\tau$ an den Gitterionen, wobei τ die mittlere Streuzeit bzw. Impulsrelaxationszeit ist. Wesentliche Eigenschaft des Drude-Modells ist, dass die Streuung den Impuls des Teilchens vollständig randomisiert, d. h. der Erwartungswert des Impulses unmittelbar nach

² Heute ist bekannt, dass nicht nur die Atome selbst Streuzentren darstellen. Vielmehr gibt es eine Vielzahl an Streumechanismen wie beispielsweise LO-Phononen, TO-Phononen und ionisierte Störstellen [29,99]. Auch tragen nicht alle Valenzelektronen zum Transport bei, sondern nur ein kleiner Teil in der Nähe der Fermi-Kante, wie vom weiterführenden Sommerfeld-Modell bekannt ist [100].

der Streuung Null beträgt. Die entsprechende Bewegungsgleichung für den Ort x lautet:

$$m^* \ddot{x} + \frac{m^*}{\tau} \dot{x} = eE(t) . \quad (7)$$

Diese Gleichung lässt sich mit den Ansätzen

$$x(t) = x(\omega)e^{-i\omega t} \quad \text{und} \quad E(t) = E(\omega)e^{-i\omega t} \quad (8)$$

lösen:

$$x(\omega) = -\frac{e\tau}{m^*} \frac{1}{i\omega + \omega^2\tau} E(\omega) . \quad (9)$$

Über die Beziehung der Geschwindigkeit der Ladungsträger zur Stromdichte folgt die Leitfähigkeit

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{n_{3D}e^2\tau}{m^*} \frac{1}{1-i\omega\tau} = \sigma_{DC} \frac{1}{1-i\omega\tau} , \quad (10)$$

mit der Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} . Durch die Bewegung der Ladungsträger gegenüber den Ionenrümpfen im Festkörper entsteht eine Polarisationsdichte P . Da sich die Permittivität $\tilde{\epsilon}$ über die Polarisationsdichte darstellen lässt, kann geschrieben werden:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{Re} + i\epsilon_{Im} = \epsilon_r + \frac{P}{\epsilon_0 E} = \epsilon_r - \frac{n_{3D}e^2\tau}{m^* \epsilon_0} \frac{1}{i\omega + \omega^2\tau} = \epsilon_r + \frac{i\tilde{\sigma}(\omega)}{\epsilon_0 \omega} . \quad (11)$$

Abbildung 12 zeigt den berechneten Verlauf der Permittivität für verschiedene Parameter. Am Verlauf von $\tilde{\epsilon}$ ist bemerkenswert, dass der Realteil der Permittivität im Hagen-Rubens-Bereich, für den $\omega\tau \ll 1$ mit $\omega = \sqrt{\omega_{Pl}^2 - \gamma^2 / 4}$ gilt [102], stets positiv und monoton steigend ist. Dagegen kommt es bei ausreichend großen Streuzeiten zum Nulldurchgang, der die Plasmafrequenz wiedergibt. Für die vorliegende Arbeit ist dies jedoch unerheblich, da bei allen untersuchten Materialien stets $\omega\tau \ll 1$ gilt. Auch ist der Imaginärteil über den gesamten Frequenzbereich stets positiv. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Experimente zeigen, dass die Permittivität einiger

Materialien diese Kriterien nicht erfüllt und daher ein erweitertes Modell benötigt wird. Zwei mögliche Ansätze werden in den folgenden beiden Abschnitten diskutiert.

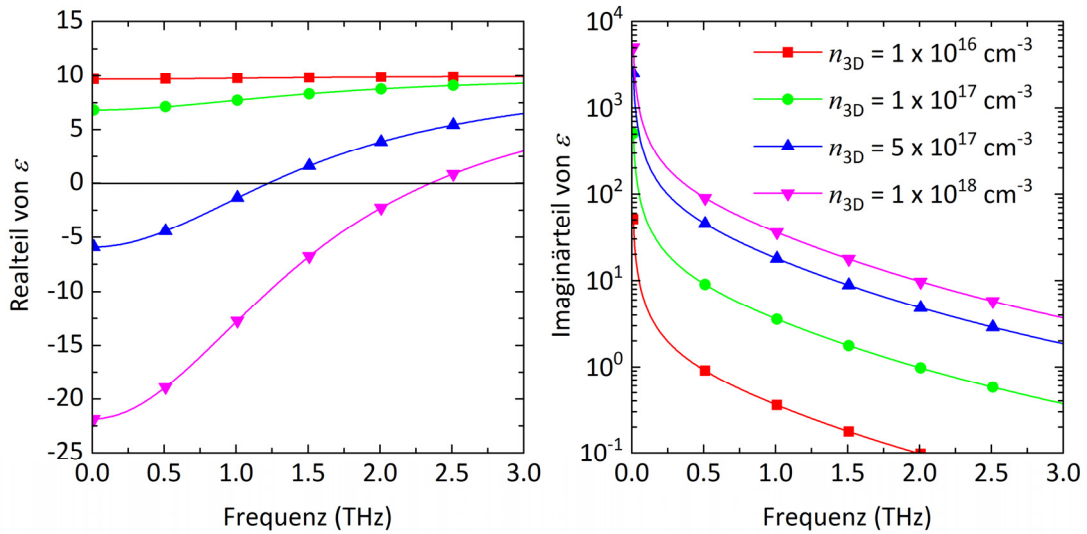


Abbildung 12: Real- und Imaginärteil der Permittivität nach dem Drude-Modell für verschiedene Ladungsträgerdichten n_{3D} . Für die Berechnung wurden folgende Größen verwendet: $\epsilon_r = 10$, $\tau = 100$ fs und $m^* = m_e$.

2.5.4 Drude-Smith-Modell

Zahlreiche Studien der letzten Jahre ermittelten experimentelle Daten, die vom klassischen Drude-Verhalten abweichen. Daher liegt es nahe, auch diese Daten mit einer Weiterentwicklung des Drude-Modells zu interpretieren. Eines dieser Modelle ist das sogenannte Drude-Smith-Modell [99]. Im Unterschied zum Drude-Modell wird der Impuls der Ladungsträger durch die Streuung nicht vollständig randomisiert. Im Rahmen einer generalisierten Darstellung ergibt sich:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{n_{3D} e^2 \tau_{DS}}{m^* (1 - i\omega \tau_{DS})} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n}{(1 - i\omega \tau_{DS})^n} \right]. \quad (12)$$

Die Formel besteht aus dem Term des Drude-Modells und einem Term in eckigen Klammern. In diesem zweiten Term wird der Anteil c_n des ursprünglichen Impulses berücksichtigt, welcher nach der n -ten Streuung erhalten bleibt. Auch kann sich die hier verwendete Streuzeit τ_{DS} von der Drude-Streuzeit τ für ein bestimmtes Material unterscheiden. Festzuhalten ist, dass dieses generalisierte Drude-Modell in die

übliche Beschreibung des Drude-Modells übergeht, wenn alle Terme der Summe berücksichtigt werden [99]. Stattdessen wird die Summe nach dem ersten Term ($n = 1$) abgebrochen, was in der Literatur häufig als „single-scattering approximation“ beschrieben wird. Durch dieses Vorgehen wird ein freier Parameter c_1 eingebracht, der eine bessere Anpassung an experimentelle Daten ermöglicht. Hierfür gibt es allerdings keine physikalische Rechtfertigung [42,47,52,99]. Ebenso wenig ist ein Zusammenhang bekannt, der die phänomenologischen Parameter c_n mit physikalischen Größen in Verbindung setzt [42]. Da das Drude-Smith-Modell also keine weiteren Erkenntnisse über die Ursachen des Ladungsträgertransportes erwarten lässt, wird es in dieser Arbeit nicht verwendet.

2.5.5 Modelle effektiver Medien

Bei Betrachtung der Morphologie vieler Dünnschichten wird eine sinnvolle Erweiterung des Drude-Modells offensichtlich. Abbildung 13 zeigt die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines Perowskit-Dünnschicht (MASnI_3) [80]. Deutlich zu erkennen sind individuelle Kristalle mit Durchmessern von etwa 100 nm, was charakteristisch für die Struktur der meisten Dünnschichten ist. Die Grenzregionen und Zwischenräume zwischen den Kristallen haben aber offensichtlich andere elektrischen Eigenschaften als die Kristalle selbst. Da das Volumen dieser Grenzregionen einen erheblichen Anteil vom Volumen des Dünnschicht ausmachen kann, stellt sich die Frage, wie ein solch inhomogenes Gebilde mit THz-Strahlung wechselwirkt.

Die Effektive-Medien-Theorie beschreibt die makroskopischen Eigenschaften zusammengesetzter Materialien [103]. Im Rahmen dieser Arbeit wird sie auf die elektrischen Eigenschaften eines inhomogenen Mediums angewendet, welches aus mehreren Komponenten besteht. Ziel ist es, das Gemisch als ein homogenes Medium mit einer effektiven Permittivität zu beschreiben. Die bekanntesten Näherungen sind das Bruggeman-Modell [104] und die Maxwell-Garnett-Theorie [105]. Wesentlicher Vorteil des Bruggeman-Modells ist, dass die Eigenschaften effektiver Medien mit perkolierten Komponenten besser beschrieben werden [106–108], als durch die Maxwell-Garnett-Theorie [44]. Im Folgenden wird daher das Bruggeman-Modell vorgestellt, welches in dieser Arbeit verwendet wird.

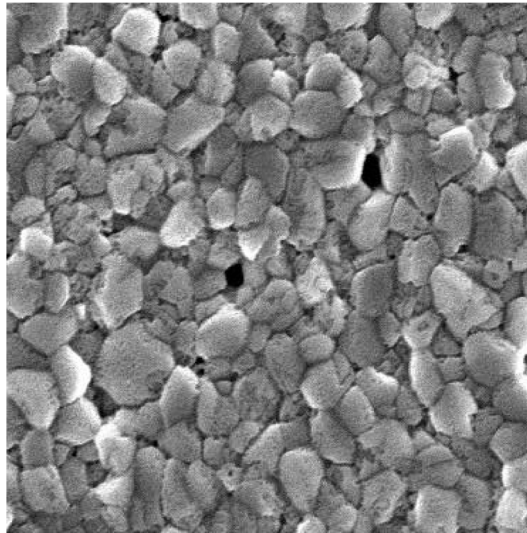


Abbildung 13: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines Perowskit-Dünnsfilms (MASnI_3) [80]. Korngrenzen sowie Lücken zwischen den einzelnen Körnern sind deutlich zu erkennen. Auf dem Bild ist ein Ausschnitt der Größe $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ gezeigt.

Bruggeman-Modell

Das Bruggeman-Modell nimmt g verschiedene Materialien mit den jeweiligen relativen Permittivitäten ϵ_i und Volumenanteilen f_i an (es gilt $\sum f_i = 1$). Eines der Materialien bildet dabei das Hintergrundmedium, in welches die anderen Materialien eingebettet sind. Abbildung 14 zeigt dies beispielhaft für ein System aus zwei Komponenten. Weiterhin wird angenommen, dass die eingeschlossenen Komponenten in sphärischer Form vorliegen.

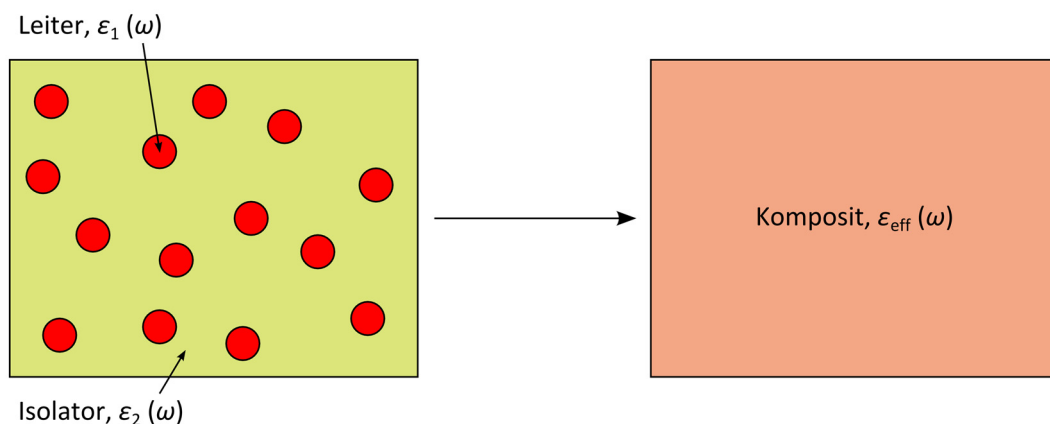


Abbildung 14: Prinzip des Bruggeman-Modells dargestellt anhand eines Gemischs aus zwei Komponenten. (Links) Sphärische Einschlüsse eines leitenden Materials mit der Permittivität ϵ_1 eingebettet in ein isolierendes Medium mit der Permittivität ϵ_2 . (Rechts) Das Modell beschreibt das Gemisch als ein homogenes effektives Medium mit der Permittivität ϵ_{eff} .

Im Rahmen des Bruggeman-Modells ergibt sich für die effektive Permittivität folgender Zusammenhang [109,110]:

$$\sum_{i=1}^g f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_i + (N-1)\epsilon_{\text{eff}}} = 0 . \quad (13)$$

Der Parameter $N = 1, 2, 3$ entspricht der räumlichen Dimensionalität des Systems.

Prinzipiell könnte eine Vielzahl verschiedener Medien, also $g > 2$ berücksichtigt werden. Die experimentelle Datenqualität lässt solche Feinheiten jedoch nicht zu. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit ein System aus zwei Komponenten beschrieben:

$$f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_1 + (N-1)\epsilon_{\text{eff}}} + (1-f_1) \frac{\epsilon_2 - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_2 + (N-1)\epsilon_{\text{eff}}} = 0 . \quad (14)$$

Abbildung 14 illustriert dies: Ein leitendes Medium der relativen Permittivität ϵ_1 ist eingebettet in ein isolierendes Medium der relativen Permittivität ϵ_2 .

Mit der zeitaufgelösten THz-Spektroskopie wird die komplexe Leitfähigkeit $\tilde{\sigma}_{\text{eff}}$ des Gemischs abgetastet. Ziel der folgenden Diskussion ist es also, den Einfluss verschiedener Parameter des Bruggeman-Modells auf diese Leitfähigkeit zu untersuchen. In den hier vorgestellten THz-Experimenten ist die Dicke der modulierten Schicht in den Bauelementen signifikant geringer als die Wellenlänge der THz-Strahlung, daher ist die Dimensionalität $N = 2$ angebracht. Weiterhin wird angenommen, dass sowohl die leitende, als auch die isolierende Phase die gleiche Hintergrundpermittivität haben. Die leitende Phase wird zusätzlich mit der dielektrischen Funktion des Drude-Modells nach Gleichung (11) beschrieben. Die Leitfähigkeit des Gemischs folgt aus der Beziehung:

$$\tilde{\sigma}_{\text{eff}}(\omega) = i(\epsilon_r - \epsilon_{\text{eff}})\epsilon_0\omega . \quad (15)$$

Abbildung 15 zeigt, wie sich der spektrale Verlauf von $\tilde{\sigma}_{\text{eff}}(\omega)$ in Abhängigkeit des Anteils der leitenden Phase f_1 ändert. Besteht das effektive Medium nur aus der leitenden Phase ($f_1 = 1$) ergibt sich das Verhalten eines klassischen Drude-Gases: Der Realteil von $\tilde{\sigma}_{\text{eff}}(\omega)$ ist streng monoton fallend und der Imaginärteil von $\tilde{\sigma}_{\text{eff}}(\omega)$ ist immer positiv und streng monoton steigend. Nimmt der Anteil der isolierenden Phase zu, steigt der Realteil von $\tilde{\sigma}_{\text{eff}}(\omega)$ mit der Frequenz an. Besonders auffällig ist,

dass der Imaginärteil von $\tilde{\sigma}_{\text{eff}}(\omega)$ bei kleinen Frequenzen negativ wird. Mit dieser Eigenschaft unterscheidet sich das Bruggeman-Modell deutlich vom ursprünglichen Drude-Modell. Da dieses Merkmal auch bei einigen der untersuchten Dünnschichten auftritt, erscheint das Bruggeman-Modell zur Interpretation der experimentellen Daten geeignet. Im Gegensatz zum Drude-Smith-Modell ist die Erweiterung des Drude-Modells um das Bruggeman-Modell legitim, weil das Bruggeman-Modell auf nachvollziehbaren physikalischen Annahmen basiert.

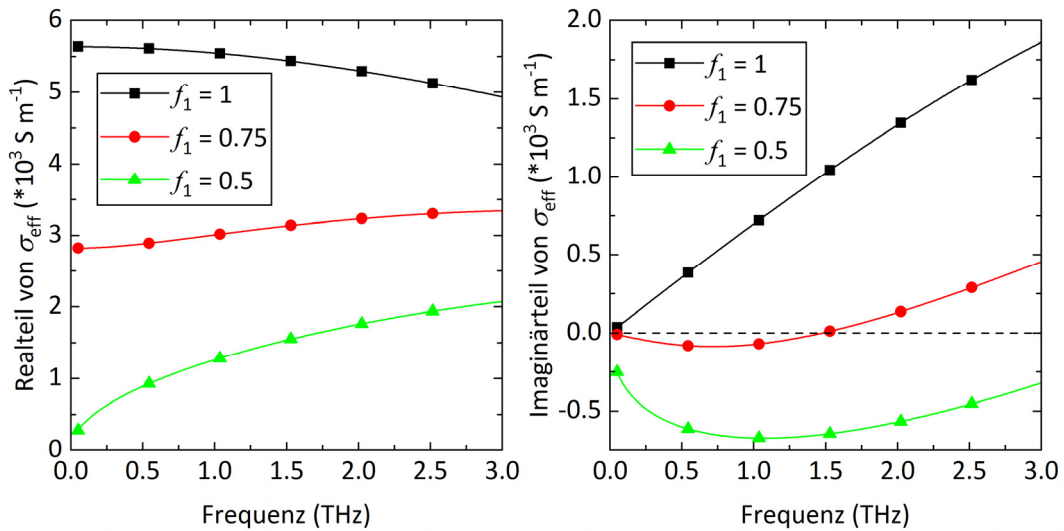


Abbildung 15: Real- und Imaginärteil der Leitfähigkeit eines zweidimensionalen Komposits nach dem Bruggeman-Modell für verschiedene Füllfaktoren f_1 . Das Gemisch besteht aus einer leitenden Komponente mit dem Füllfaktor f_1 und einer isolierenden Komponente mit dem Füllfaktor $(1-f_1)$ mit der relativen Permittivität $\epsilon_r = 10$. Für die leitende Phase wurden folgende Größen angenommen: $n_{3D} = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\tau = 20 \text{ fs}$ und $m^* = m_e$.

2.6 Transmission durch Dünnschichten und Mehrschichtsysteme

Ziel der Arbeit ist es, aus der Transmission von THz-Strahlung durch Dünnschichten auf den Ladungsträgertransport zu schließen. Bei der Technik der THz-EMS wird hierfür eine dünne Schicht Ladungsträger innerhalb des Dünnschicht moduliert (siehe Abbildung 16 (a)). Durch die Anwesenheit von beweglichen Ladungsträgern erhält der Dünnschicht schwache metallische Eigenschaften und kann daher nicht mehr durch ein reines Dielektrikum beschrieben werden. Die Beschreibung der Transmission durch einen metallischen Dünnschicht der Dicke Δw hängt jedoch stark von der Dicke des Films ab (siehe Abbildung 16 (b)), wie die folgenden zwei Beispiele zeigen: Ist ein

Metallfilm hinreichend dick, wird das Licht bereits an der Oberfläche reflektiert und die Transmission geht gegen Null. Ist der metallische Film hinreichend dünn, kommt es zu Reflexionen an beiden Grenzflächen und lediglich zur teilweisen Absorption innerhalb des Materials.

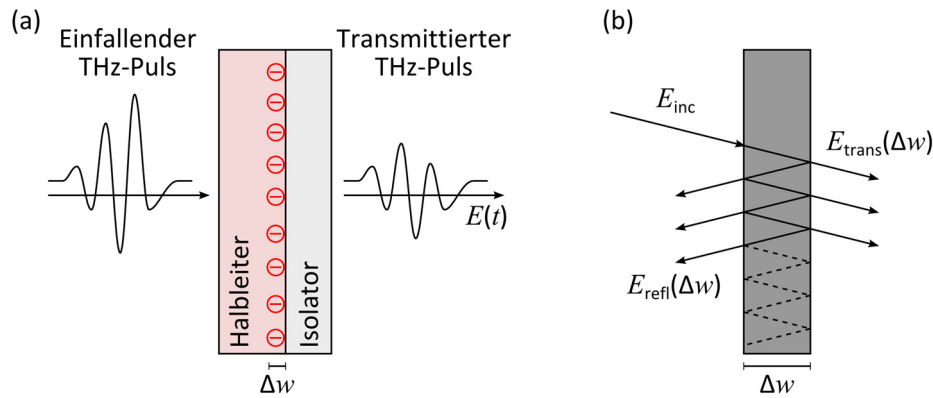


Abbildung 16: (a) Vereinfachte Darstellung einer Probenstruktur, wie sie zur THz-EMS verwendet wird. Die Form des transmittierten THz-Pulses hängt von der Dicke Δw der modulierten Ladungsträgerschicht ab. (b) Die Reflexion und Transmission elektromagnetischer Strahlung an einer dünnen metallischen Schicht hängt von der Schichtdicke Δw ab. E_{inc} trifft im Rahmen dieser Arbeit senkrecht auf die Oberfläche des Dünnsfilms.

Lösungen zu dieser Thematik stellen Born und Wolf [111] im Detail dar. Die schwere Handhabbarkeit des Formelwerks regt jedoch zu einer alternativen Herangehensweise an. In den folgenden Abschnitten wird durch Näherungen, die den Gegebenheiten der THz-Spektroskopie und den diskutierten Dünnschichten entsprechen, eine kompaktere Behandlung ermöglicht. Zunächst wird die Elektromodulation eines Dünnschicht durch ein allgemeines Modell aus drei Schichten beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit sind zwei spezifische geometrische Konfigurationen relevant, die anschließend ausführlich diskutiert werden.

2.6.1 Reflexion und Transmission an einer Grenzfläche

Abbildung 17 illustriert die Reflexion von Strahlung an einer Schicht. Da die THz-Strahlung senkrecht auf die Probe trifft, können alle Winkelabhängigkeiten vernachlässigt werden. Folglich muss auch nicht zwischen der transversalelektrischen und transversalmagnetischen Ausrichtung der Felder unterschieden werden und der Wellenvektor \tilde{k} ist ein Skalar [112].

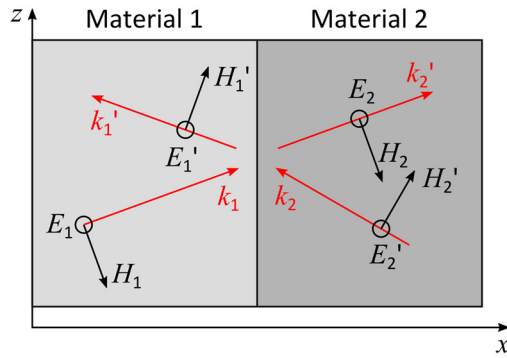


Abbildung 17: Reflexion einer transversalelektrischen Welle an einer Grenzschicht.

Wie in Anhang 10.1.1 dargestellt, ergibt sich für die Reflexionskoeffizienten r_{ij} und die Transmissionskoeffizienten t_{ij} :

$$r_{12} = \frac{E_1'}{E_1} = \frac{\tilde{k}_1 - \tilde{k}_2}{\tilde{k}_1 + \tilde{k}_2} \quad \text{und} \quad t_{12} = \frac{E_2}{E_1} = \frac{2\tilde{k}_1}{\tilde{k}_1 + \tilde{k}_2} . \quad (16)$$

2.6.2 Transmission durch ein Dreischichtsystem

Es ist jedoch unzureichend, die THz-Experimente anhand einer einzelnen Grenzschicht und der Absorption im metallischen Film zu beschreiben. Vielmehr bestehen die untersuchten MIS-Strukturen (englisch: metal-insulator-semiconductor) aus bis zu sieben Schichten, die alle zu Absorption und Dispersion des transmittierten THz-Pulses führen. Da bei einer differentiellen Messung jedoch lediglich die Ladungsträgerdichte innerhalb des Halbleiters moduliert wird, tragen nur die Ladungsträger in dieser Zone zum differentiellen THz-Signal ΔE bei [55].³ Anhand von Berechnungen, die auf dem Transfermatrix-Algorithmus beruhen, konnte gezeigt werden, dass es im Rahmen der experimentellen Genauigkeit vollkommen ausreichend ist, die Beschreibung der Probenstruktur auf ein Dreischichtsystem zu reduzieren (siehe Abbildung 18).

³ Durch die elektrische Modulation werden Ladungsträger auch in den Metall-Kontakt injiziert. Aufgrund der enormen Dichte freier Ladungsträger im Metall ändert sich die Lage der Fermi-Energie aber nur geringfügig. Die Dichte freier Ladungsträger bleibt daher nahezu konstant und der Einfluss auf das differentielle THz-Signal kann bei den hier vorgestellten Messungen vernachlässigt werden (siehe Abschnitt 3.3.3).

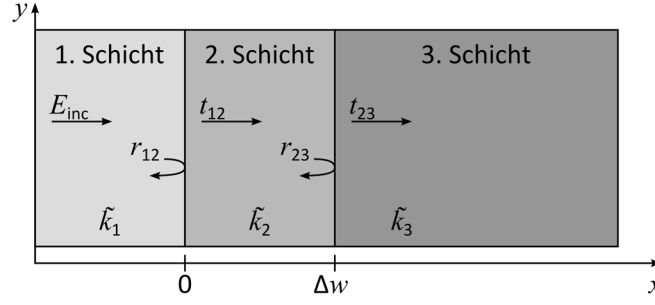


Abbildung 18: Ausbreitung eines elektrischen Wechselfeldes E_{inc} durch ein Dreischichtsystem. Die Größen r_{ij} und t_{ij} sind Reflexions- und Transmissionskoeffizienten zwischen i -ter und j -ter Schicht.

In den drei Schichten hat das Licht die komplexen Wellenzahlen \tilde{k}_1 , \tilde{k}_2 und \tilde{k}_3 . Sie ergeben sich über

$$\tilde{k}_i = \frac{\omega}{c_0} \sqrt{\epsilon(\omega)} = \frac{\omega}{c_0} \sqrt{\epsilon_r + \frac{i\tilde{\sigma}_{3D}}{\omega\epsilon_0}} , \quad (17)$$

wobei ω die Kreisfrequenz, $\tilde{\sigma}_{3D}$ die Leitfähigkeit, ϵ_0 die Vakuum-Permittivität und ϵ_r die Hintergrundpermittivität sind. In Anlehnung an Gleichung (16) ergibt sich für die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten

$$r_{ij} = \frac{\tilde{k}_i - \tilde{k}_j}{\tilde{k}_i + \tilde{k}_j} \quad \text{und} \quad t_{ij} = \frac{2\tilde{k}_i}{\tilde{k}_i + \tilde{k}_j} . \quad (18)$$

Wie in Anhang 10.1.2 gezeigt, ergibt sich für die Transmission in die dritte Schicht

$$t_{123} = \frac{t_{12}t_{23}e^{i\tilde{k}_2\Delta w}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2i\tilde{k}_2\Delta w}} = \frac{4\tilde{k}_1\tilde{k}_2e^{i\tilde{k}_2\Delta w}}{(\tilde{k}_1 + \tilde{k}_2)(\tilde{k}_2 + \tilde{k}_3) + (\tilde{k}_1 - \tilde{k}_2)(\tilde{k}_2 - \tilde{k}_3)e^{2i\tilde{k}_2\Delta w}} . \quad (19)$$

Wird bei der Elektromodulation zwischen den Spannungen U_a und U_b geschaltet, ändert sich die Transmission von $t_a = t_{123}(U_a)$ zu $t_b = t_{123}(U_b)$. Das relative differentielle THz-Signal ergibt sich somit zu:

$$\frac{\Delta E}{E_a} = \frac{E_b - E_a}{E_a} = \frac{t_b - t_a}{t_a} . \quad (20)$$

2.6.3 Geometrische Eigenschaften bei elektrischer Probenmodulation

Die Elektromodulation eines Dreischichtsystems führt im Rahmen dieser Arbeit zu zwei geometrisch unterschiedlichen Ladungsträgerverteilungen. In Bezug auf die zugrunde liegenden elektronischen Eigenschaften werden sie im Folgenden Modulationskonfiguration und Generationskonfiguration genannt. Diese Geometrien (siehe Abbildung 19) unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Transmissionseigenschaften und müssen getrennt betrachtet werden.

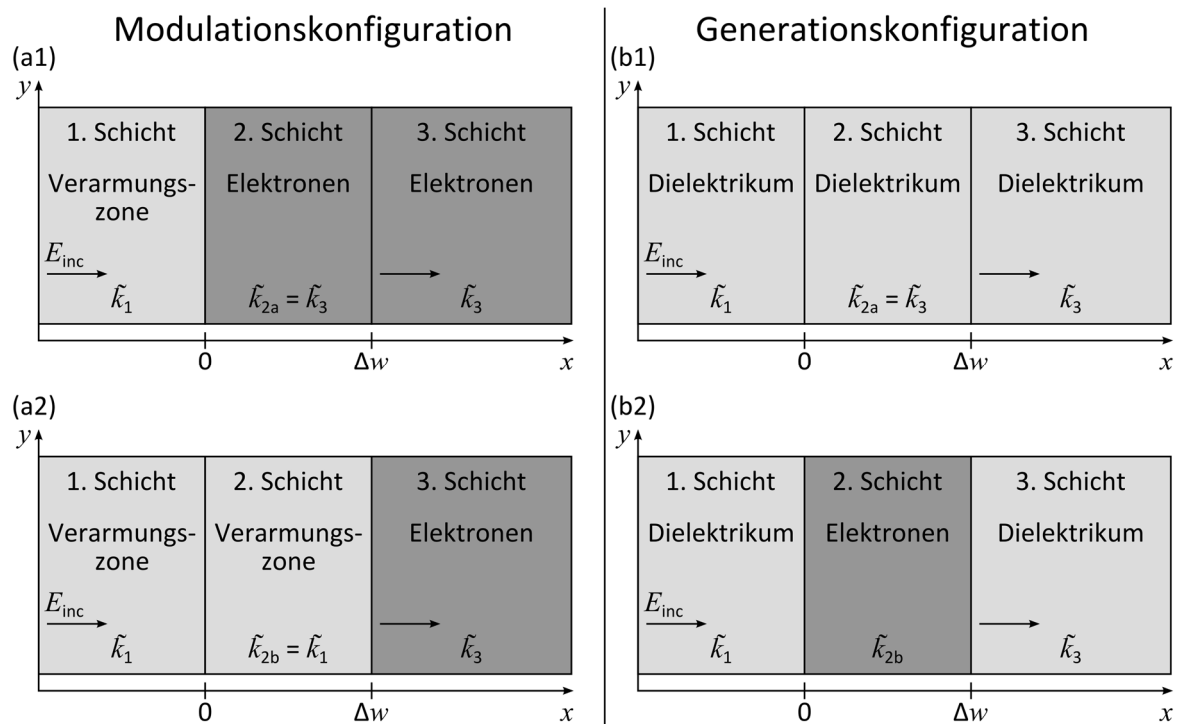


Abbildung 19: Gegenüberstellung der beiden geometrischen Konfigurationen bei der Elektromodulation, wie sie mit einem Modell aus drei Schichten beschrieben werden können. Als Ladungsträger sind beispielhaft Elektronen gezeigt. (Links) Eine Probe mit signifikanter Elektronendichte befindet sich im Gleichgewicht (a1). Durch Anlegen einer Spannung werden Elektronen verdrängt (a2), was in diesem Modell durch eine Änderung von Schicht 2 beschrieben wird. (Rechts) Eine Probe mit vernachlässigbarer Ladungsträgerdichte befindet sich im Gleichgewicht (b1). Durch Anlegen einer Spannung werden Elektronen injiziert und eine leitende Schicht generiert (b2). Dies wird wieder durch eine Änderung von Schicht 2 beschrieben.

2.6.4 Differentielle Transmission in Modulationskonfiguration

Abbildung 20 (a und b) zeigt die Zustände, zwischen denen in der Modulationskonfiguration geschaltet wird. Diese Konfiguration tritt bei dotierten Halbleitern auf, die

sich durch eine Verarmungszone an ihrer Kontaktfläche mit dem Isolator auszeichnen. Je nach Polarität der angelegten Spannung und der Dotierung des Halbleiters wird die Verarmungszone vergrößert oder verkleinert. Ihre Breite ergibt sich zu [27,90,113]

$$\Delta w = \sqrt{\frac{2\epsilon_r(U_{bi} - U)}{eN_{dot}}} . \quad (21)$$

Die Verarmungszone wird bei der THz-EMS durch eine angelegte Modulationsspannung um die Dicke Δw verändert, was durch Schicht 2 beschrieben wird. Ausschließlich ihr Zustand ändert sich, während Schicht 1 und Schicht 3 von der Elektromodulation nicht betroffen sind.

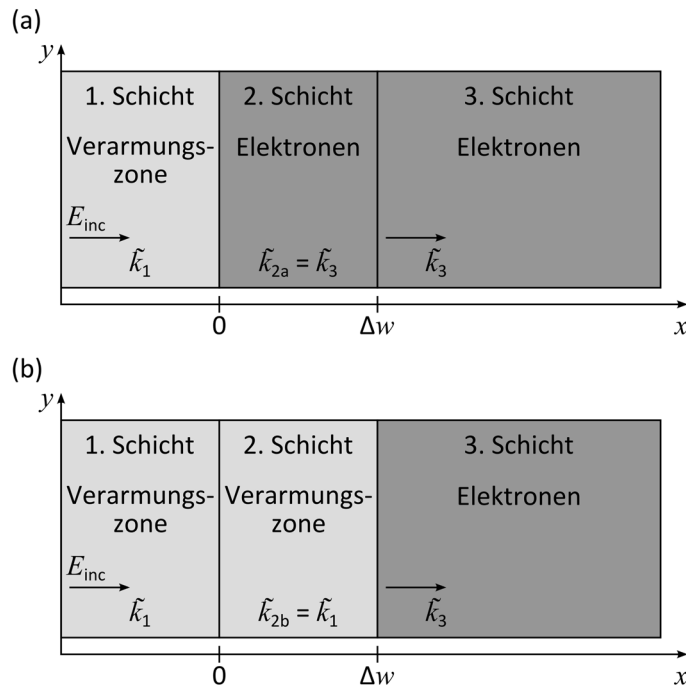


Abbildung 20: Ladungsträgerverteilung in einem Dünnschichtsystem mit hoher Ladungsträgerdichte während der THz-EMS. (a) Die Spannung $U_a = 0$ V ist an das Bauteil angelegt, es befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht. (b) Die Spannung $U_b \neq 0$ V ist am Bauteil angelegt. Die Ladungsträger sind aus Schicht 2 verdrängt.

Schicht 1 enthält keine mobilen Ladungsträger, sodass der Wellenvektor \tilde{k}_1 nur noch von der Hintergrundpermittivität des Halbleiters abhängt und reell wird. Die Ladungsträgerdichte von Schicht 2 entspricht bei der Modulationsspannung $U_a = 0$ V

der Ladungsträgerdichte von Schicht 3, daher gilt: $\tilde{k}_{2a} = \tilde{k}_3$. Bei angelegter Modulationsspannung $U_b \neq 0$ V werden die Ladungsträger aus Schicht 2 verdrängt und es gilt: $\tilde{k}_{2b} = \tilde{k}_1$. Abhängig vom Modulationszustand ändert sich die Transmission von

$$t_a = \frac{4k_1 e^{i\tilde{k}_3 \Delta w}}{2(k_1 + \tilde{k}_3)} \quad \text{zu} \quad t_b = \frac{4k_1 e^{ik_1 \Delta w}}{2(k_1 + \tilde{k}_3)} . \quad (22)$$

Damit wird das relative Transmissionssignal zu:

$$\frac{\Delta E}{E_a} = \frac{t_b - t_a}{t_a} = \frac{e^{ik_1 \Delta w} - e^{i\tilde{k}_3 \Delta w}}{e^{i\tilde{k}_3 \Delta w}} . \quad (23)$$

Diese Gleichung wird für die Berechnungen der differentiellen Transmission benutzt, welche mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden.

Nachteil von Gleichung (23) ist ihre unzureichende Anschaulichkeit. Diese lässt sich aber durch folgende Näherungen gewinnen. Da typische Transmissionssignale deutlich kleiner sind als $\Delta E / E_a < 10^{-2}$, ist eine Entwicklung von Gleichung (23) möglich. Unter Berücksichtigung von Gleichung (17) ergibt sich somit:

$$\frac{\Delta E}{E_a} = e^{i(k_1 - \tilde{k}_3) \Delta w} - 1 \approx i \Delta w (k_1 - \tilde{k}_3) = i \Delta w \frac{\omega}{c_0} \left(\sqrt{\epsilon_r} - \sqrt{\epsilon_r + \frac{i \tilde{\sigma}_{3D}}{\omega \epsilon_0}} \right) . \quad (24)$$

Bei ausreichend schwach dotierten Halbleitern gilt des Weiteren der Zusammenhang $\tilde{\sigma}_{3D} / (\omega \epsilon_0) \ll \epsilon_r$. Damit vereinfacht sich die Gleichung weiter zu

$$\frac{\Delta E}{E_a} \approx \frac{Z_0}{2\sqrt{\epsilon_r}} \Delta \tilde{\sigma}_{2D} , \quad (25)$$

wobei die Vakuumimpedanz $Z_0 = \sqrt{\mu_0 / \epsilon_0}$ über die magnetische Feldkonstante μ_0 mit ϵ_0 zusammenhängt. Anzumerken ist, dass es zum Vorzeichenwechsel kommt, wenn Ladungsträger in Schicht 2 akkumuliert werden. Essenz dieses Ergebnisses ist, dass die relative differentielle Transmission $\Delta E / E_a$ direkt die Änderung der Schichtleitfähigkeit durch die Elektromodulation wiedergibt.

2.6.5 Differentielle Transmission in Generationskonfiguration

Mit zunehmendem Bandabstand nimmt die Konzentration intrinsischer Ladungsträger exponentiell ab und kann vernachlässigt werden [27]. Diese Situation ist typisch für undotierte organische Halbleiter, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden. Eine leitende Zone der Breite Δw bildet sich erst aus, wenn Ladungsträger injiziert werden, wie Abbildung 21 illustriert. Im Folgenden sei Schicht 1 ein Isolator, der auf den Halbleiter bestehend aus Schicht 2 und Schicht 3 aufgebracht ist.

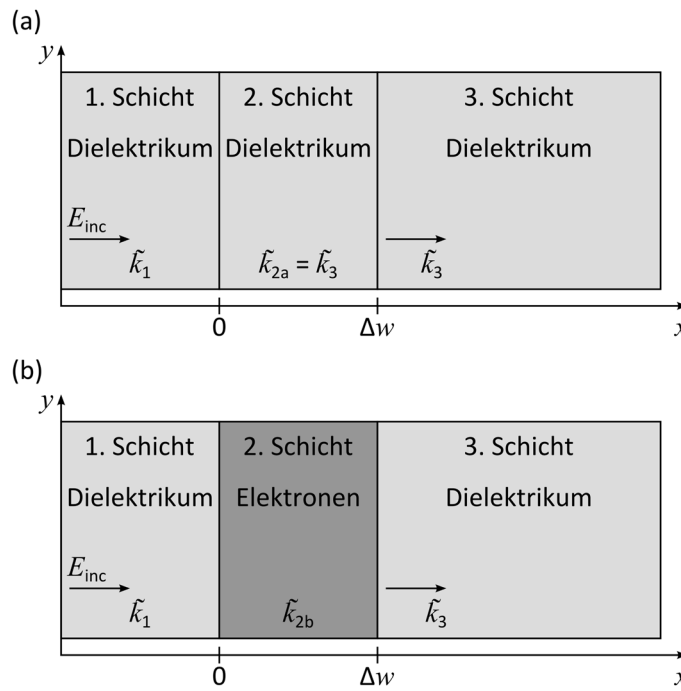


Abbildung 21: Messung an einem Dünnschichtsystem mit geringer Ladungsträgerdichte während der THz-EMS. (a) Die Spannung $U_a = 0$ V ist an das Bauteil angelegt, es befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht. (b) Die Spannung $U_b \neq 0$ V ist am Bauteil angelegt. Ladungsträger werden in Schicht 2 akkumuliert.

Durch Anlegen einer Spannung zwischen dem linken und rechten Ende der gezeichneten Struktur werden Ladungsträger über Schicht 3 in Schicht 2 injiziert. Dort lagern sie sich in einer dünnen Schicht 2 vor der isolierenden Schicht 1 an. Für die Transmissionskoeffizienten ergibt sich:

$$t_a = e^{ik_1\Delta w} \quad \text{und} \quad t_b = \frac{2k_1}{2k_1 - i\Delta w(k_1^2 + \tilde{k}_2^2)} . \quad (26)$$

Hieraus folgt die relative differentielle Transmission

$$\frac{\Delta E}{E_a} = \frac{t_b - t_a}{t_a} = \frac{4\tilde{k}_1\tilde{k}_{2b}e^{i(\tilde{k}_{2b}-\tilde{k}_1)\Delta w}}{(\tilde{k}_1 + \tilde{k}_{2b})^2 - (\tilde{k}_1 - \tilde{k}_{2b})^2} \cdot e^{2ik_{2b}\Delta w} . \quad (27)$$

Ähnlich wie im vorherigen Abschnitt kommt man durch Näherung zu der wesentlich anschaulicheren Gleichung

$$\frac{\Delta E}{E_a} \approx -\frac{Z_0}{2\sqrt{\epsilon_r}} \Delta\sigma_{2D} . \quad (28)$$

Wie bei der Modulationskonfiguration gibt die relative differentielle Transmission $\Delta E / E_a$ direkt die Änderung der Schichtleitfähigkeit durch die Elektromodulation wieder. Insgesamt zeigt sich, dass die differentielle THz-Spektroskopie einen quantitativen Zugang zum Ladungsträgertransport zulässt, der sich durch einen kompakten, nachvollziehbaren Zusammenhang ergibt.

2.7 Zusammenfassung

Die Spektroskopie mit kurzen THz-Pulsen eignet sich für Untersuchungen des Ladungsträgertransportes in Halbleitern. Mit Emitttern, die auf dem Prinzip ultrakurzer Driftströme beruhen, können THz-Pulse in schneller Folge mit hoher Intensität und geringem Rauschen erzeugt werden. Die Technik der elektrooptischen Abtastung erlaubt die zeitaufgelöste Detektion dieser Pulse mit geringem Rauschen. Durch Ermittlung eines differentiellen THz-Signals $\Delta E = E_a - E_b$ kann auf die Eigenschaften des Ladungsträgertransportes geschlossen werden. Hierzu wird bei Volumenhalbleitern ein Signal $E_a(t)$ ohne Probe im Strahlengang und ein Signal $E_b(t)$ mit Probe im Strahlengang aufgenommen. Eine Vielzahl neuer Halbleiter kann aber häufig nur als polykristalliner Dünnschicht hergestellt werden. Im Gegensatz zu konventionellen DC-Techniken bietet die THz-Spektroskopie hier einen Einblick in den Bandtransport innerhalb der einzelnen Kristalle der untersuchten Halbleiter. Bei der Charakterisierung von Dünnschichten treten allerdings nur sehr schwache THz-Signale ΔE auf. Dies macht eine elektrische Modulation der freien Ladungsträgerdichte n_{2D} im Halbleiter notwendig, um die Signale $E_a(t)$ und $E_b(t)$ messen zu können. Ferner muss nun das relative differentielle THz-Signal $\Delta E / E_a$ betrachtet werden.

Zur Interpretation der Messwerte eignet sich zunächst das Drude-Modell. Abhängig von der mesoskopischen Struktur der Dünnschichten ist eine Erweiterung des Drude-Modells um eine Effektive-Medien-Theorie angebracht. In der vorliegenden Arbeit wird hierfür das Bruggeman-Modell verwendet. Weiterhin führt die elektrische Modulation zu Schichten mit unterschiedlicher Ladungsträgerkonzentration innerhalb der Dünnschichten. Die Geometrie dieser Schichten beeinflusst die Transmission der THz-Strahlung durch den Halbleiter. Das Modell eines Dreischichtsystems ist gut geeignet, um diesen Effekt zu berücksichtigen.

In Formel (29) ist zusammengefasst, wie aus dem gemessenen THz-Signal $\Delta E / E_a$ auf die spektralen Eigenschaften des untersuchten Halbleiters geschlossen werden kann.

$$\begin{array}{c}
 \Delta E / E_a \\
 \downarrow \\
 m^* \tau \rightleftharpoons \tilde{\sigma} \rightleftharpoons \tilde{\epsilon} \rightleftharpoons \tilde{\eta} \\
 \uparrow \\
 \epsilon_r
 \end{array} \tag{29}$$

Unter Berücksichtigung der entsprechenden Modelle, wird aus dem THz-Signal $\Delta E / E_a$ die komplexe Leitfähigkeit $\tilde{\sigma}(\omega)$ berechnet. Von $\tilde{\sigma}(\omega)$ kann im Rahmen eines Transportmodells weiterhin auf die effektive Masse m^* und die Streuzeit τ der Ladungsträger geschlossen werden. Die Größe des Fehlers von m^* und τ hängt jedoch stark von der Korrelation der Parameter im konkreten Fall ab. Ist die relative Permittivität ϵ_r des untersuchten Halbleiters bekannt, kann aus der Leitfähigkeit auch die Permittivität $\tilde{\epsilon}(\omega)$ und daraus der Brechungsindex $\tilde{\eta}(\omega)$ berechnet werden.

3 Terahertz-Spektrometer

In diesem Kapitel wird die Messanordnung zur zeitaufgelösten THz-EMS hinsichtlich des Aufbaus, charakteristischer Komponenten und der Leistungsfähigkeit beschrieben. Die herausragende Eigenschaft des Spektrometers ist das sehr hohe spezifische Signal-Rauschverhältnis, welches im Rahmen dieser Arbeit erzielt werden konnte. Dies ermöglicht die Charakterisierung von Materialien mit geringen Beweglichkeiten und verschafft Zugang zum Ladungsträgertransport in neuartigen Halbleitersystemen.

3.1 Aufbau zur Terahertz-Spektroskopie

In den folgenden drei Abschnitten wird der optische und elektrische Aufbau des Spektrometers beschrieben. Die optische Konfiguration und die elektrischen Komponenten werden dabei separat dargestellt.

3.1.1 Beschreibung des optischen Aufbaus

Zielsetzung des optischen Aufbaus ist die Generation von THz-Pulsen, ihre Transmission durch eine Probe und die darauf folgende Zeitauflösung des Transmissionssignals (siehe Abbildung 22). Da letzteres durch eine optische Korrelationsmessung erzielt wird, sind zwei Laserpulse notwendig. Hierzu erzeugt ein Laser Pulse der Wellenlänge 780 nm mit einer Dauer von 80 fs und einer Wiederholrate von 80 MHz. Diese spaltet ein Strahlteiler in zwei Teilpulse auf, die im Folgenden **Anregungs-** und **Abfragepulse** genannt werden.

- Die **Anregungspulse** durchlaufen mit einer mittleren Leistung von ca. 600 mW eine mechanisch kontrollierbare Verzögerungsstrecke und werden auf den THz-Emitter gelenkt. Die hier generierte THz-Strahlung wird mittels Parabolspiegeln auf die Probenstruktur fokussiert. Der transmittierte Anteil wird über weitere Parabolspiegel und einen Siliziumwafer, der als halbdurchlässiger Spiegel fungiert, auf einen Zinktellurid-Kristall gebündelt.

- Die **Abfragepulse** werden am Siliziumwafer reflektiert und mit den THz-Pulsen überlagert. Sinn des $\lambda/2$ -Plättchens ist es, die Polarisationssebene der Abfragepulse so zu drehen, dass der Pockels-Effekt im ZnTe-Kristall (und somit auch die Sensitivität des Spektrometers) maximal wird. Das Wollaston-Prisma ist ein doppelbrechender Kristall, welcher die Abfragepulse in zwei senkrecht zueinander polarisierte Pulse aufteilt. Beide Teilpulse werden auf jeweils eine Fotodiode gelenkt und in ein elektrisches Signal umgewandelt. Aus messtechnischen Gründen soll die Intensität der beiden Teilpulse etwa gleich groß sein, was mit dem $\lambda/4$ -Plättchen erreicht werden kann.

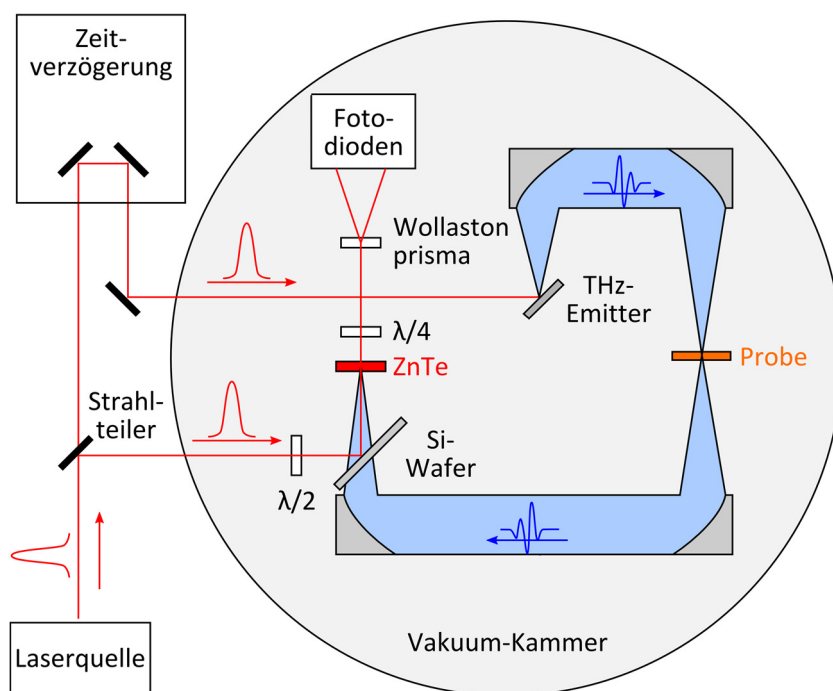


Abbildung 22: Aufbau der optischen Komponenten zur THz-Spektroskopie [56].

Äußere Auffälligkeit des Aufbaus ist, dass sich ein Großteil in einer Vakuummkammer befindet. Dies ist notwendig, da Wassermoleküle in der Luft die THz-Strahlung signifikant absorbieren [114]. Um diese störende Absorption zu unterdrücken wird der Versuchsaufbau bis auf einen Restdruck von 0.1 mbar evakuiert.

3.1.2 Elektrische Konfiguration zur Detektion von Terahertz-Signalen

Die THz-Pulse werden indirekt über den Fotostrom von Fotodioden detektiert. Dieser Strom ist gemäß Formel (1) direkt proportional zum elektrischen Feld der THz-Pulse. Bei den hier vorgestellten Messungen treten sehr kleine Signale auf

(typ. $\Delta E / E_a = 10^{-5}$). Daher müssen besondere Vorkehrungen getroffen werden, um Störsignale wie Rauschen und Übersprechen von Störquellen zu minimieren. Wichtigste Komponente für ein möglichst störfreies Signal ist der Lock-In Verstärker. Dieser wird verwendet, um Wechsignale bekannter Frequenz und Phase zu detektieren.⁴ Um dem THz-Signal die notwendige Frequenz und Phase aufzuprägen, wird der THz-Emitter mit einer Wechselspannung von etwa 40 kHz betrieben (siehe Abbildung 23). Mit der Polarität der Wechselspannung wechselt auch das THz-Feld seine Polarität und schlussendlich das Signal der Fotodioden. Dieses Signal wird dem Lock-In zugeführt, der es mit der Referenzspannung mischt und ein Signal liefert, das weitgehend von Rauschen befreit ist. Dieses störungsarme Signal wird schließlich von einer computergestützten Datenerfassung aufgezeichnet.

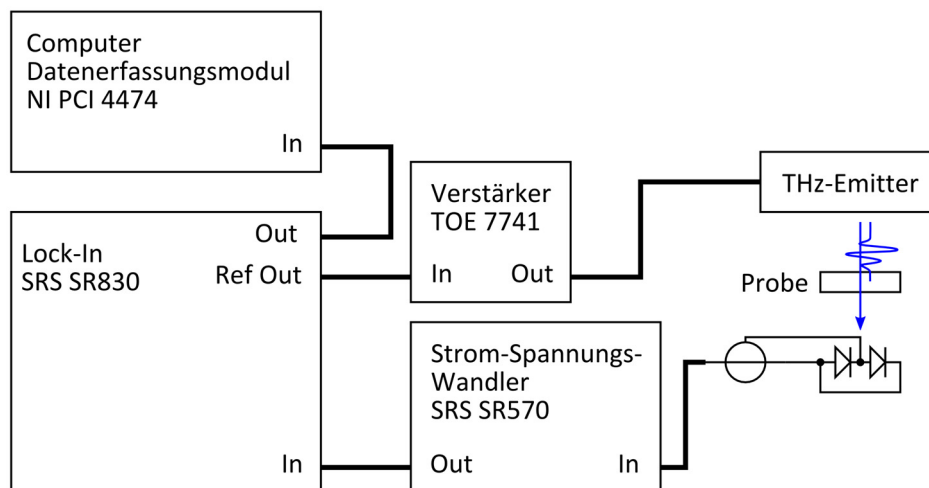


Abbildung 23: Implementierung der Lock-In Technik zur Detektion von THz-Signalen. Der optische Strahlengang ist stark vereinfacht dargestellt.

Bis zu dieser Stelle entspricht das Messkonzept den Aufbauten, die üblicherweise zur THz-Spektroskopie verwendet werden.

⁴ Präzise Messungen können auch dann noch erfolgen, wenn das Nutzsignal von Störsignalen überlagert ist, die das Nutzsignal um das Tausendfache übersteigen. Lock-In Verstärker verwenden eine Technik, die als phasensensitive Erfassung bekannt ist. Hierbei wird die Komponente des Signals extrahiert, welche einer spezifischen Referenzfrequenz und Phase entspricht. Störsignale, welche diese Bedingungen nicht erfüllen, werden unterdrückt und beeinflussen die Messung nicht.

3.1.3 Elektrische Konfiguration der differentiellen Terahertz-Spektroskopie

Zur Messung der differentiellen Transmission von THz-Strahlung durch eine elektrisch modulierte Probe muss der elektrische Aufbau zur Detektion von THz-Signalen (siehe Abschnitt 3.1.2) erweitert werden. So wird nun nicht nur der THz-Emitter moduliert, sondern unabhängig davon auch die Probe. Diese Erweiterung entspricht einer klassischen Doppelmodulationstechnik, für deren Demodulation häufig zwei Lock-In Verstärker in Reihe verwendet werden. Dies hat jedoch den Nachteil, dass der zeitliche Verlauf des THz-Signals während der Probenmodulation nicht mehr zugänglich ist. Daher wird die Demodulation der Probenmodulation hier ausschließlich über eine schnelle Datenaufnahme und Computeralgorithmen erzielt.

Zusätzlich zur Messung des THz-Signals ist es notwendig, weitere Signale aufzuzeichnen (siehe Abbildung 24 (a)). Um Störsignale zu vermeiden, ist dabei eine galvanische Trennung der signalerzeugenden Geräte von den Messgeräten essentiell.

Modulationsspannung

Zur Erzeugung des Modulationssignals für die Probe wird ein Funktionsgenerator vom Modell „DS 360“ der Firma „Stanford Research Systems“ verwendet. Dieses Gerät stellt einen Ausgang zur Verfügung, auf dem verschiedenste periodische Signale ausgegeben werden können. Die Ausgangsspannung des Funktionsgenerators ist für die vorgestellten Messungen allerdings nicht ausreichend. Daher ist ein Verstärker der Firma „Active Control Experts“ nachgeschaltet. Da der zeitliche Verlauf der Modulationsspannung, insbesondere deren Polarität, bei der Datenauswertung von großer Wichtigkeit ist, erlaubt der Schaltungsteil „Mod-Mess“ die Aufzeichnung des Modulationssignals auch bei höheren Modulationsspannungen.

Ladestrom

Der Schaltungsteil „Lade-Mess“ ermöglicht es, indirekt den Ladestrom der Probe und somit die in den Halbleiter injizierte Ladung zu messen. Zusammen mit der Probengeometrie lässt sich so die Flächenladungsträgerdichte bestimmen. Auch ist die Dauer des Ladevorgangs bei der Auswertung der THz-Daten zu berücksichtigen.

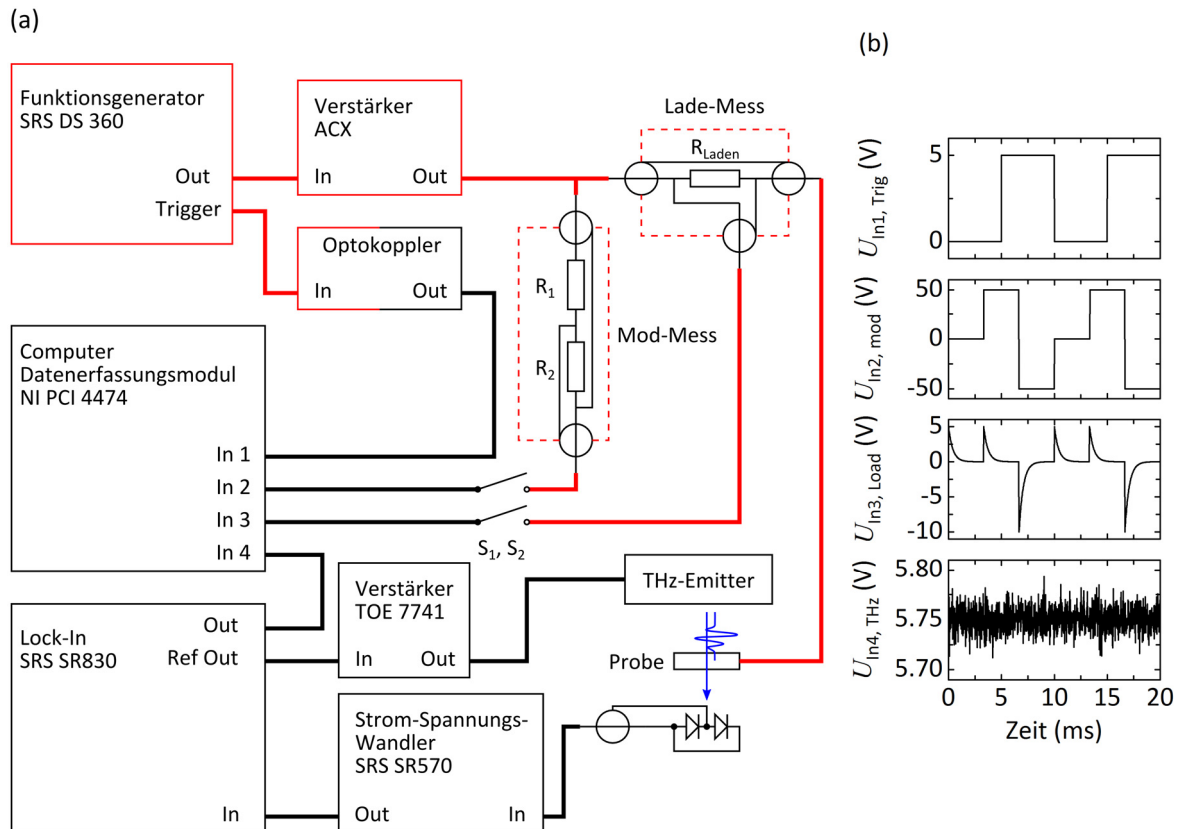


Abbildung 24: (a) Schaltplan der verwendeten elektronischen Komponenten zur Erzeugung der Modulationsspannung für die Probe, sowie zur Generation und Detektion der THz-Strahlung. Die BNC-Kabel sind als dicke Linien dargestellt. Signalerzeugende Geräte (rot) sind von signalerfassenden Geräten (schwarz) galvanisch getrennt. (b) Beispielhafte Darstellung der Signale, welche vom Messsystem erfasst werden: (von oben nach unten) Trigger, Modulationsspannung, Ladestrom (indirekt) und THz-Signal.

Trigger-Signal

Eine Demodulation der Probenmodulation anhand des stark verrauschten THz-Signals alleine ist nicht möglich, wie das THz-Signal in Abbildung 24 (b) illustriert. Daher wird das Trigger-Signal des Funktionsgenerators ebenfalls aufgezeichnet und zur Demodulation verwendet. Um im Hinblick auf die Datenerfassung die galvanische Trennung zu gewährleisten, ist ein Optokoppler zwischengeschaltet.

Anzumerken ist, dass die Messung der Modulationsspannung und des Ladestromes vor und nach der eigentlichen THz-Messung erfolgt, da der signalerzeugende Teil sonst nicht mehr galvanisch von der Datenerfassung getrennt ist. Die Annahme, dass sich beide Signale während der THz-Messung nicht signifikant ändern, wurde mittels Kontrollmessungen verifiziert.

Die Erfassung der analogen Signale erfolgt mittels eines Datenerfassungsmoduls vom Typ „PCI NI 4474“ der Firma „National Instruments“. Es handelt sich hierbei um eine computergestützte Analog-Digitalwandlerkarte zur Erfassung dynamischer Signale auf vier Kanälen. Nennenswert ist der hohe Dynamikumfang von 110 dB bei einer Abtastrate von 102.4 kS s^{-1} .

3.2 Komponenten des Spektrometers

In diesem Abschnitt wird auf die wichtigsten Einzelkomponenten des THz-Spektrometers eingegangen.

Laserquelle

Ein Titan-Saphir-Laser vom Modell „MaiTai“ der Firma „Spectra Physics“ erzeugt Laserpulse mit einer Wellenlänge von 780 nm und einer Wiederholrate von 80 MHz. Die Laserpulse haben eine Dauer von 80 fs, eine mittlere Leistung von 750 mW und sind horizontal polarisiert. Der vollständig gekapselte Aufbau sorgt für ein geringes Rauschen der Laserquelle.

Terahertz-Emitter

Der verwendete THz-Emitter beruht auf der Erzeugung impulsiver Driftströme nach Absorption von Photonen in einem Halbleiter (siehe Abschnitt 2.1). Ein Laserpuls erzeugt Elektron-Loch-Paare im GaAs-Chip. Durch das an den Elektroden angelegte elektrische Feld werden die Ladungsträger den Coulomb-Kräften entsprechend beschleunigt und emittieren elektromagnetische Strahlung, welche in diesem Fall gerade im THz-Bereich liegt. Die effektiven Massen in GaAs betragen für Elektronen $0.067 m_e$ und für Löcher $0.48 m_e$ [115]. Da sich die Mobilität der Ladungsträger umgekehrt proportional zu deren effektiver Masse verhält [27], tragen die Elektronen am stärksten zur emittierten Strahlung bei. Wie Abbildung 25 zeigt, ist der Emitter nach dem Prinzip von Dreyhaupt et al. [116] und Acuna et al. [117] aufgebaut. Er besteht aus einem hochisolierenden GaAs-Chip, auf den zwei ineinander liegende metallische Fingerstrukturen als Elektroden aufgebracht sind. Die beiden Elektroden sind durch den Isolator Benzocyclobuten (BCB) voneinander getrennt. Aus jedem dieser Zwischenräume würde THz-Strahlung mit alternierender Polarität austreten.

Um eine destruktive Interferenz der generierten THz-Strahlung zu verhindern, bedeckt eine Schattenmaske jede zweite Lücke zwischen den Elektroden. Die Fläche des Emitters beträgt etwa 4 mm^2 .

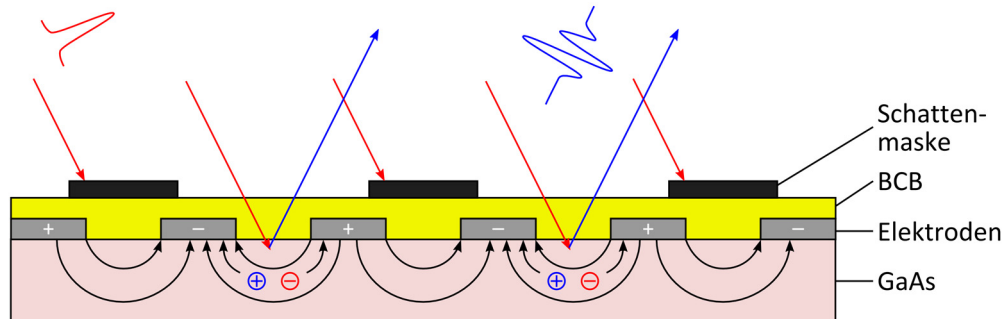


Abbildung 25: Querschnitt und Funktionsweise des THz-Emitters. Der Emitter besteht aus einem GaAs-Chip, auf dem sich zwei ineinander liegende metallische Fingerstrukturen als Elektroden, eine Isolatorschicht aus Benzocyclobuten und eine sogenannte metallische Schattenmaske befinden.

Fotodioden

Die THz-Pulse werden durch ultrakurze Laserpulse abgetastet (siehe Abschnitt 2.2). Hierbei führt die Stärke des THz-Feldes zu einer Polarisationsdrehung der abtastenden Laserpulse. Zweck der Fotodioden ist die Umsetzung dieser Drehung in ein elektrisch messbares Signal. Hierfür wird der Strahl mit einem Wollaston-Prisma in zwei orthogonale Polarisationen aufgespalten und die Intensität jeder Komponente mit je einer Fotodiode detektiert (siehe Abbildung 26). Durch die Differenzschaltung der Dioden ist das gewonnene Signal ΔI proportional zur Drehung der Polarisation des abtastenden Laserstrahls [118].

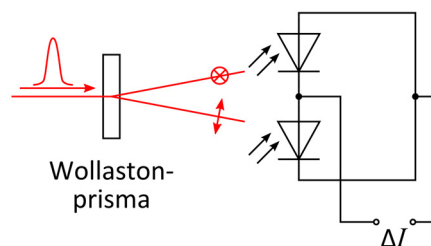


Abbildung 26: Aufbau zur Detektion der Polarisationsdrehung eines Laserstrahls. Die Fotodioden sind in einer Differenzschaltung, um die Linearität zu erhöhen und Störungen (z. B. durch Temperaturabhängigkeit, Alterung der Dioden, Schwankungen der Laserintensität) zu unterdrücken.

3.3 Charakterisierung des Spektrometers

In den Studien zur Hochfrequenzleitfähigkeit verschiedener Materialien (Kapitel 6 bis 8) werden Messsignale vorgestellt, deren Amplituden nahe an der Auflösungsgrenze des verwendeten THz-Spektrometers liegen. Aus den gemessenen Größen werden physikalische Aussagen abgeleitet, deren Gültigkeit wesentlich von den Eigenschaften der verwendeten THz-Strahlung abhängt. Zu diesem Zweck werden in diesem Abschnitt die zentralen Kenngrößen des Messaufbaus diskutiert.

3.3.1 Eigenschaften der Terahertz-Strahlung

Abbildung 27 zeigt einen aufgezeichneten THz-Puls im Zeit- und Frequenzbereich. Das verwendete Spektrometer erzeugt THz-Pulse mit einer Dauer von etwa 4 ps und einer spektralen Bandbreite von 2.5 THz (0.3 THz bis 2.8 THz).

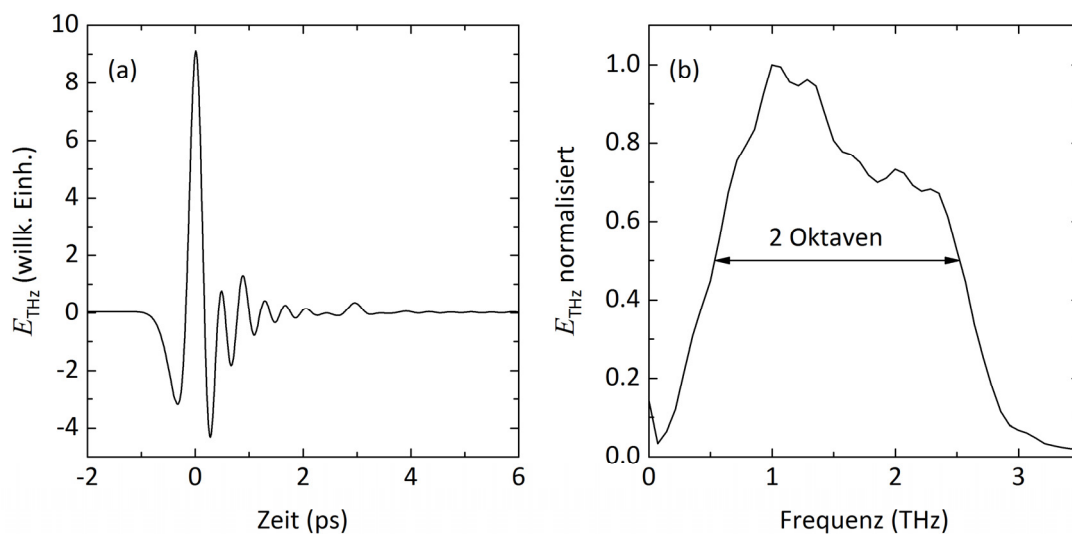


Abbildung 27: (a) Ein THz-Puls in der Zeitdomäne. (b) Das zugehörige normierte Amplitudenspektrum.

Maximale Feldstärke

Die maximale Feldstärke der THz-Pulse lässt sich über zwei unterschiedliche Messkonzepte ermitteln: Entweder durch die Messung der zeitintegrierten Intensität mit einem Bolometer oder mit Hilfe des elektrooptischen Effekts. Da der kompakte Messaufbau die Integration eines Bolometers unmöglich macht, wird hier der Weg über den elektrooptischen Effekt gewählt. Für die in dieser Arbeit verwendete Geometrie des Messaufbaus kann Formel (1) nach Planken et al. [75] verwendet werden.

Ohne Probe im Strahlengang sind $\Delta I = 20 \mu\text{A}$ der gemessene Differenzstrom und $I_p = 3 \text{ mA}$ der Strom einer einzelnen Fotodiode. Die Eigenschaften des elektrooptischen ZnTe-Kristalls gehen mit den Parametern $\eta = 2.8$ für den Brechungsindex, $d = 1 \text{ mm}$ für die Dicke und $r_{41} = 3.9 \text{ pm V}^{-1}$ in die Gleichung ein. Dies ergibt eine Feldamplitude in der Probenebene von $\hat{E}_{\text{THz}} = 60 \text{ kV cm}^{-1}$ bei einer Frequenz von 1 THz.

Spektrale Bandbreite

Für die spektroskopische Analyse ist die Bandbreite von elementarer Bedeutung, welche durch die THz-Strahlung abgedeckt wird. Je größer die Bandbreite, desto größer ist der Bereich in dem einem spektralen Verlauf gefolgt werden kann und umso eindeutiger sind die gewonnenen Einsichten. Abbildung 27 (b) zeigt, dass sich die Bandbreite über zwei Oktaven von etwa 0.3 THz bis 2.8 THz erstreckt.

Fokusbereich

Wie Abbildung 22 illustriert, wird die Probe in den Zwischenfokus der THz-Strahlung eingebracht. Um die spektrale Bandbreite des Spektrometers auszunützen, muss die aktive Fläche der Probe größer als der Fokusbereich der THz-Strahlung sein. Unter der Annahme, dass sich die THz-Strahlung im Fokus wie ein Gauß-Strahl beschreiben lässt, gilt für den Fokusbereich [119]

$$2\omega_0 = \frac{2\lambda}{\pi} \cdot \frac{f_B}{D/2} . \quad (30)$$

Mit der Brennweite $f_B = 152.4 \text{ mm}$ und der Apertur $D = 50.8 \text{ mm}$ des Parabolspiegels folgt bei einer minimalen Frequenz von 0.3 THz ein maximaler Fokusbereich von 3.8 mm.

Um dies zu verifizieren, wurden Blenden mit verschiedenen Durchmessern in den Fokus der THz-Strahlung eingebracht (siehe Abbildung 28 (a)) und THz-Transienten aufgenommen. Das spektrale Amplitudenverhältnis dieser Messungen ist in Abbildung 28 (b) gezeigt, wobei die Messung mit einem Blendendurchmesser von 5 mm als Bezugsmessung definiert wird. Die Transmission durch die Blenden mit den Durchmessern 2 mm bis 4 mm liegt für höhere Frequenzen bei etwa 95 %. Bei kleinen Frequenzen ist eine Ausblendung großer Wellenlängen deutlich zu erkennen.

Für Experimente in einem spektralen Bereich ab 0.3 THz müssen die Proben also eine aktive Fläche mit einem Durchmesser von mindestens 4 mm aufweisen.

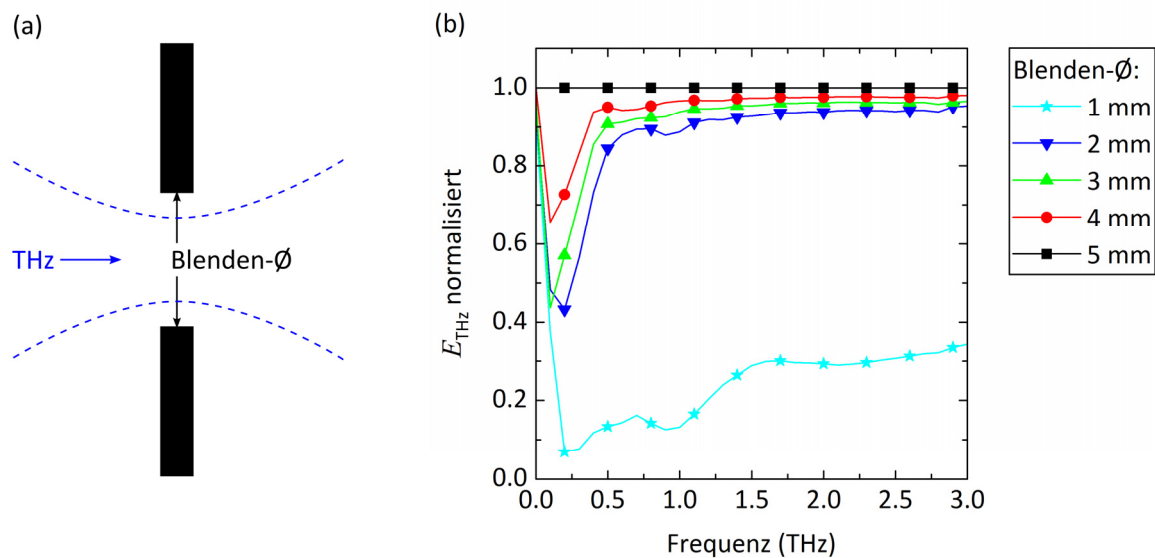


Abbildung 28: (a) Schematische Darstellung des fokussierten THz-Strahls beim Durchgang durch eine Blende. (b) THz-Spektrum in Abhängigkeit des Blendendurchmessers.

3.3.2 Störsignale

Aufgrund der schwachen differentiellen THz-Signale ist es essentiell, mögliche Störquellen zu kennen und deren Einfluss auf das Spektrometer zu minimieren. Mögliche Störsignale können jedoch vielfältige Ursachen haben [120]. Eine Klassifikation kann zum Beispiel anhand der spektralen Eigenschaften der Störquelle vorgenommen werden. So setzt sich ein typisches Störspektrum (siehe Abbildung 29) zum einen aus Störungen zusammen, die durch ein breitbandiges, unspezifisches Frequenzspektrum gekennzeichnet sind. Diese werden im Folgenden als „Rauschen“ bezeichnet und haben ihren Ursprung meist im Laser und Messaufbau selbst [121]. Zudem treten diverse schmalbandige Störungen auf, die größtenteils aus externen elektronischen Schaltungen in den Messaufbau einkoppeln. Störungen dieser Art werden im Folgenden „Übersprechen“ genannt.

Rauschen

Der Begriff „Rauschen“ beschreibt eine stochastisch auftretende Störgröße mit breitem, unspezifischem Frequenzspektrum. Die wichtigste Größe, um die Qualität eines

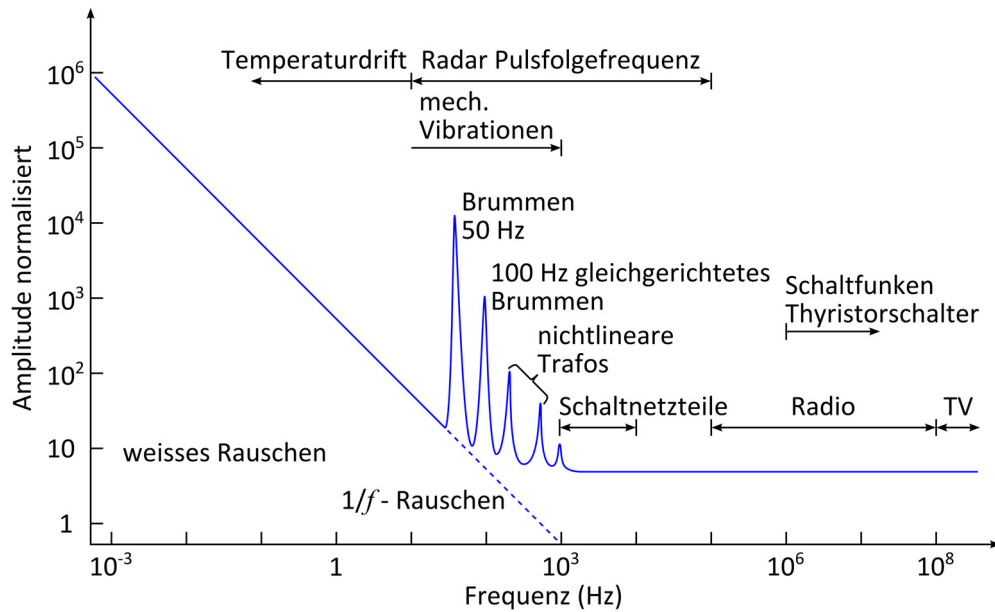


Abbildung 29: Typisches Störspektrum, wie es in analogen Schaltungen auftritt. Darstellung in Anlehnung an [122].

Messsignals zu beschreiben, ist das Signal-Rausch-Verhältnis (englisch: signal-to-noise ratio: SNR), welches im Rahmen dieser Arbeit definiert wird als:

$$SNR = \frac{\langle E \rangle}{s_E}, \quad (31)$$

wobei $\langle E \rangle$ der Mittelwert des THz-Signals und s_E dessen Standardabweichung ist [123]. Charakteristisch ist, dass sich das SNR durch Verlängerung der Integrationszeit verbessern lässt. Wie in Abschnitt 2.4 dargestellt, treten bei der THz-EMS an dünnen Schichten sehr kleine Signale auf. Da diese deutlich kleiner als das Rauschen des Spektrometers sein können, wären möglicherweise enorme Integrationszeiten notwendig, um ein aussagekräftiges Signal zu erreichen. Offensichtlich ist dies im Rahmen eines universitären Laborbetriebs nicht sinnvoll umsetzbar. Zusätzlich ist die Probenstabilität ein zunehmendes Problem. Besonders organische Halbleiter, wie C_{12} -BTBT- C_{12} [78] aber auch Perowskite [80], degradieren aus verschiedenen und bislang nicht vollständig verstandenen Ursachen. Sie können also bei derart langen Messdauern nicht mehr charakterisiert werden.

Um die Qualität eines Messgerätes bezüglich des Rauschens zu spezifizieren, eignet sich das spezifische Signal-Rausch-Verhältnis (SNR^*). Das SNR^* des Spektrometers ist daher ein entscheidendes Kriterium, ob eine Messung durchgeführt werden kann. Es wird in der Spektroskopie häufig definiert als

$$SNR^* = \frac{\langle E \rangle}{S_E} \cdot \sqrt{f_{\text{Sample}}} \quad (32)$$

Der erste Faktor entspricht somit dem SNR . Im zweiten Faktor wird mit der Abtastfrequenz des Messsignals f_{Sample} zusätzlich die Messdauer berücksichtigt.⁵ Um ein THz-Signal $\Delta E / E_a$ mit einer relativen Messabweichung \mathcal{F} zu messen, gilt also

$$\frac{\Delta E}{E_a} \cdot \mathcal{F} = \frac{1}{SNR^* \cdot \sqrt{T_{\text{int}}}} \quad (33)$$

wobei T_{int} die benötigte Integrationszeit ist.

Ohne Probe im Strahlengang ergibt sich für das verwendete Spektrometer ein spezifisches Signal-Rausch-Verhältnis von $SNR^* \approx 350,000 \text{ Hz}^{1/2}$. Da die verwendeten Proben unterschiedlich gut transmittieren, liegen die SNR^* bei deren Charakterisierung im Bereich von $100,000 \text{ Hz}^{1/2}$ bis $250,000 \text{ Hz}^{1/2}$.

Übersprechen

Zusätzlich zum intrinsischen Rauschen können Störsignale aus anderen Quellen auf den Messaufbau übersprechen. Dies gilt auch für die einzelnen Komponenten des Messsystems untereinander. Im Gegensatz zum Rauschen treten diese Störungen allerdings häufig nicht breitbandig, sondern bei dezidierten Frequenzen auf (siehe Abbildung 29).⁶ Die Auswirkungen dieser Störungen auf das Messsignal hängen im Wesentlichen davon ab, ob sie auf der Eingangs- oder Ausgangsseite des Lock-In Verstärkers einkoppeln (siehe Abbildung 24 (a)). Störsignale, die auf der Eingangsseite des Lock-Ins einkoppeln, können durch die geeignete Wahl der Referenzfrequenz leicht unterdrückt werden. Alle Signale, die außerhalb eines schmalen Bandes um die Referenzfrequenz liegen oder nicht in Phase zum Referenzsignal sind, werden vom Lock-In herausgefiltert. Eine Herausforderung stellt Übersprechen dar, welches zwischen Lock-In und Datenerfassungsmodul einkoppelt. Diese Störungen müssen durch geeignete Vorkehrungen am Versuchsaufbau vermieden werden.

⁵ Allgemein wäre f_{Sample} das Inverse der Integrationszeit eines Messwertes. Da es bei der hier verwendeten Messtechnik keine Totzeit zwischen den aufgenommenen Messwerten gibt, entspricht f_{Sample} der Abtastfrequenz.

⁶ Ausnahmen wären besondere Störquellen wie Störsender.

Als besonders kritisch hat sich ein Übersprechen des Signals zur Probenmodulation (siehe beispielsweise Abbildung 31 (d)) auf die Datenaufnahme herausgestellt. Ein solches Störsignal ist vom eigentlichen Messsignal, welches durch die Transmissionsänderung der Probe hervorgerufen wird, nicht zu unterscheiden. Ein solcher Messfehler führt folglich zu falschen physikalischen Aussagen. Eine geeignete Gegenmaßnahme stellt die galvanische Trennung der Datenaufnahme von den Geräten zur Probenmodulation dar, wie sie in Abbildung 24 (a) gezeigt ist [124].

3.3.3 Grenzen der Modulationstechnik

Obwohl Störungen des THz-Signals bestmöglich unterdrückt werden, gilt es, die Grenzen des Spektrometers zu quantifizieren. Hierzu wird die Auswirkung von Störsignalen auf das Messsignal in zwei Kategorien eingeteilt. Es werden Störsignale betrachtet, deren Standardabweichung mit zunehmender Integrationszeit immer kleiner wird. Sie werden im Folgenden als „unkorrelierte Störsignale“ bezeichnet. Die zur Verfügung stehende Messdauer begrenzt hier letztendlich die Auflösung des Spektrometers. Darüber hinaus können Störsignale auftreten, welche sich durch Integration nicht herausmitteln lassen. Sie werden im Folgenden als „korrelierte Störsignale“ bezeichnet. Dies trifft besonders auf jene Signale zu, welche eine feste Phasenbeziehung zur Modulationsspannung der Probe haben. Die Amplitude dieser Störsignale begrenzt also ebenfalls die Auflösung des Spektrometers.

Unkorrelierte Störsignale

Diese Störsignale beeinflussen die Messdauer, welche benötigt wird, um ein Signal mit ausreichender Qualität zu erhalten. Für die Messdauer gilt:

$$T_{\text{int}} = \left[\frac{\Delta E}{E_a} \cdot \text{SNR} \cdot \mathcal{F} \right]^{-2}. \quad (34)$$

An einem Beispiel wird die Dauer einer THz-Messung diskutiert: Um ein aussagekräftiges Spektrum zu erhalten, sollte ein THz-Puls mindestens an 1024 Stützstellen⁷ in

⁷ Im Hinblick auf eine spätere Datenanalyse mittels schneller Fourier-Transformation sollten 2^n Stützstellen verwendet werden [125].

der Zeitdomäne abgetastet werden. Aus messtechnischen Gründen, wie der Positionierung der mechanischen Zeitverzögerung, verlängert sich die Messdauer um etwa das Doppelte. Die tatsächliche Messdauer ergibt sich somit zu $2 \cdot 1024 \cdot T_{\text{Int}}$. Wie Abbildung 30 zeigt, ist für eine aussagekräftige Messung an Si mit einer Mobilität von etwa $400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [54] eine Messdauer von wenigen Minuten ausreichend. Bei dem organischen Halbleiter $\text{C}_{12}\text{-BTBT-C}_{12}$ mit einer Mobilität von $9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [78] sind hingegen bereits 30 Stunden notwendig.

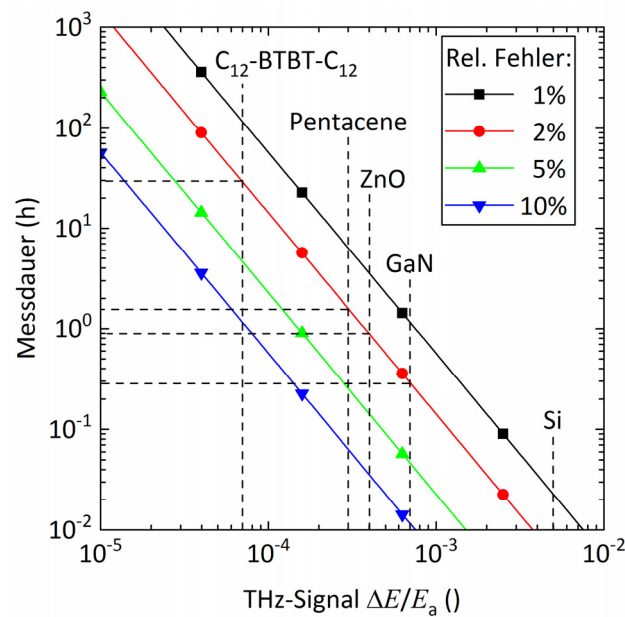


Abbildung 30: Messdauer, die bei einem SNR^* von $100,000 \text{ Hz}^{1/2}$ benötigt wird, um ein THz-Signal $\Delta E / E_a$ mit vorgegebener relativer Messabweichung zu erhalten. Exemplarisch für verschiedene Materialien ist die jeweilige Messdauer bei einer relativen Messabweichung von 2 % eingezeichnet. Hierbei ist bereits berücksichtigt, dass der THz-Puls an 1024 Stützstellen abgetastet wird und aus messtechnischen Gründen eine Verdoppelung der Messdauer auftritt.

Korrelierte Störsignale

Um die Sensitivität des hier vorgestellten Spektrometers zu belegen, wurde eine Kontrollmessung durchgeführt. Hierzu wurde eine Kontrollprobe spektroskopiert, die nahezu den später verwendeten Halbleiter-Proben entspricht. Es fehlt lediglich die Schicht mit dem zu untersuchenden Halbleiter (siehe Abbildung 31 (a und b)).

Wie Abbildung 31 (c) zeigt, führt die Modulation dieser Kontroll-Probe zu einem relativen differentiellen THz-Signal von $\Delta E / E_a < 1.5 \cdot 10^{-6}$.⁸ Dies entspricht bei den in dieser Arbeit vermessenen Proben einer Unsicherheit in der Mobilität von ca. $\Delta\mu = 0.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, bzw. einer relativen Messunsicherheit von 2 %. Somit ermöglicht dieses Spektrometer erstmals einen Einblick in den hochfrequenten Ladungsträgertransport der meisten, heute relevanten, Halbleiter.

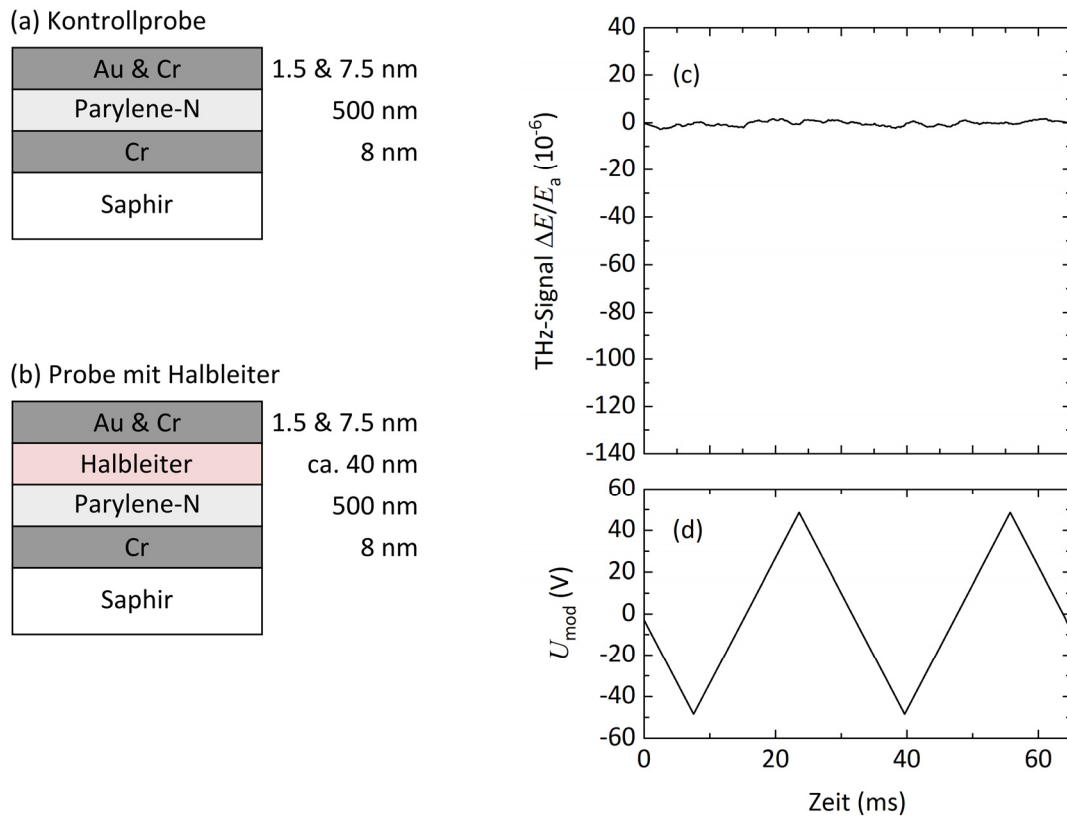


Abbildung 31: Eine Kontrollprobe (a), deren Aufbau nahezu dem, der in dieser Arbeit untersuchten Halbleiterproben (b) entspricht. Lediglich die Schicht mit einem zu untersuchenden Halbleiter wurde nicht eingebracht. (c) THz-Signal bei Vermessung der Kontrollprobe. Das differentielle Störsignal $\Delta E / E_a < 1.5 \cdot 10^{-6}$ entspricht, bei den in dieser Arbeit vermessenen Proben, einer Unsicherheit der Mobilitäten von ca. $\Delta\mu = 0.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. (d) Die Modulationsspannung entspricht der maximalen, in dieser Arbeit verwendeten, Spannung.

⁸ Von allen, im Rahmen dieser Arbeit, vermessenen Materialien führte C₁₂-BTBT-C₁₂ zum kleinsten THz-Signal. Zur besseren Vergleichbarkeit entspricht die Achsenskalierung in Abbildung 31 jener in Abbildung 58 welche die Messung an C₁₂-BTBT-C₁₂ zeigt.

4 Herstellung der Proben

Ziel der THz-Studien ist es, die Eigenschaften des Ladungsträgertransportes in einem Halbleiter zu ermitteln. Hierzu wird die Technik der Elektromodulation eingesetzt. Mit ihr lässt sich über eine Spannung die Flächenladungsträgerdichte n_{2D} im Halbleiter kontrollieren. Ein typischer Probenaufbau, welcher dies ermöglicht, ist in Abbildung 32 gezeigt.

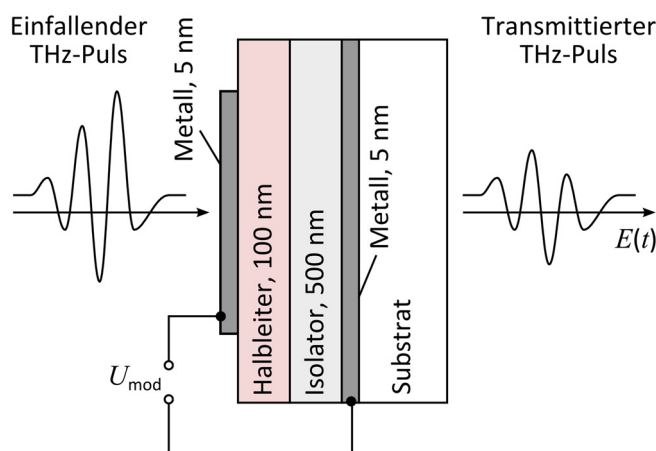


Abbildung 32: Typischer Aufbau einer Probenstruktur zur THz-EMS. Elektroden aus Metall erlauben die Injektion von Ladungsträgern in den zu untersuchenden Halbleiter. Ein Isolator verhindert, dass die injizierten Ladungsträger wieder abfließen. Um eine ausreichende mechanische Stabilität zu erreichen, werden die Dünnschichten auf ein Substrat aufgebracht. Die Parameter der einzelnen Schichten sind so gewählt, dass eine ausreichende Transmission der THz-Strahlung gewährleistet ist.

Die einzelnen Schichten der Probe müssen dabei verschiedene Anforderungen erfüllen. Das zu untersuchende Halbleitermaterial sollte möglichst rein sein, damit die THz-Spektroskopie die materialinhärenten Transporteigenschaften abbildet. Der Isolator muss eine ausreichend große Ladungsträgermodulation ermöglichen. Hierzu ist eine Durchschlagsfestigkeit von etwa 2 MV cm^{-1} notwendig. Gleichzeitig darf die aktive Fläche der Probe keine Defekte aufweisen, welche zu einem elektrischen Durchschlag führen. Die Metallschichten an Schottky-Kontakt und ohmschem Kontakt dürfen die Transmission von THz-Strahlung nicht zu sehr einschränken, was nur mit Metallschichten erreicht werden kann, die lediglich wenige Nanometer dick sind.

Um diese Anforderungen zu erfüllen, sind die physikalische Abscheidung aus der Gasphase (PVD) und die chemische Abscheidung aus der Gasphase (CVD) zur Herstellung der Dünnschichten bestens geeignet. So wurden für diese Arbeit die Metallschichten ausschließlich mittels PVD hergestellt. Auch für die Herstellung der Halbleiter wurde meist dieses Verfahren verwendet. Die Isolatoren wurden mittels CVD abgeschieden.

4.1 Physikalische Gasphasenabscheidung

Die Technik der physikalischen Gasphasenabscheidung wird verwendet, um hochreine, dünne Schichten großflächig auf Substraten abzuscheiden [126]. Da das Verfahren in der Halbleitertechnologie wohlbekannt ist, wird hier lediglich in einem knappen Überblick auf Grundlagen und die Betriebsparameter der spezifischen Anlage eingegangen.

4.1.1 Grundlagen

Beim Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung wird ein Edukt, vorwiegend in fester Form vorliegend, in die Gasphase überführt und auf dem Substrat abgeschieden. Dies kann mit verschiedenen Methoden erreicht werden (Elektronenstrahl-, Laser-, Lichtbogenverdampfen uvm.) [126]. In der hier verwendeten Anlage (siehe Abbildung 33) wird das Verfahren des thermischen Verdampfens benützt. Im Inneren der Aufdampfkammer liegt ein Hochvakuum mit einem Basisdruck von etwa 10^{-7} mbar vor. Aus der idealen Gasgleichung folgt, dass die mittlere freie Weglänge der verdampften Teilchen um ein Vielfaches größer ist, als die Abmessungen der Kammer. Folglich bewegen sich die Teilchen ballistisch, ganz im Gegensatz zu einer diffusen Bewegung bei höheren Drücken. Während die diffuse Bewegung der Teilchen zu einer konformen Abscheidung führen würde, liegt der Vorteil der ballistischen Bewegung darin, dass der Materialauftrag nur aus einer Richtung erfolgt. Dies ist nicht nur bei lithografischen Verfahren nützlich, sondern ermöglicht auch die Verwendung von Schattenmasken. Die aufgetragene Schichtdicke wird über einen Schwingquarz ermittelt, dessen Frequenz sich mit der Schichtdicke ändert. Dies wird mit dem Ratenmonitor „SQM160“ der Firma INFICON gemessen und erlaubt die Detektion von Aufdampfraten kleiner als 0.1 Å s^{-1} .

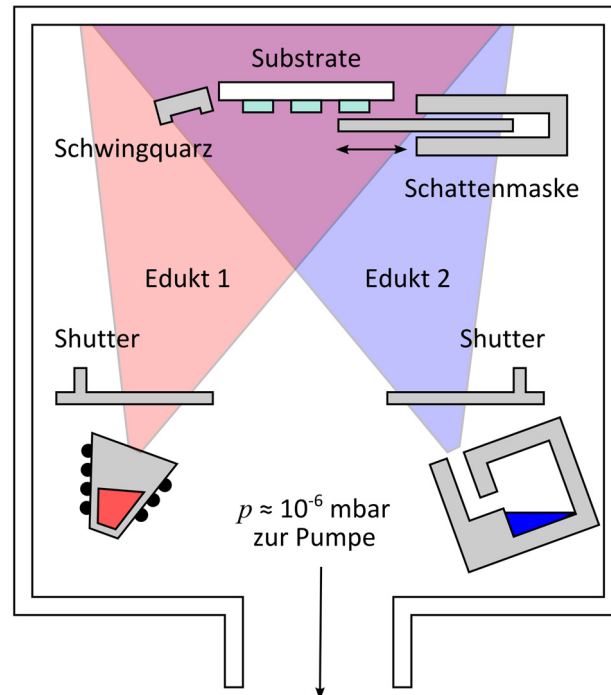


Abbildung 33: Schematische Darstellung der Anlage zur PVD. Es sind beispielhaft ein Tiegel und eine Knudsen-Zelle als mögliche Aufdampfquellen gezeigt.

4.1.2 Technische Spezifikationen der verwendeten Anlage

Die Anlage wurde von der Arbeitsgruppe in Eigenregie konzipiert und realisiert, um die Anforderungen der Forschungsprojekte zu erfüllen. Die äußeren Abmessungen der Kammer betragen etwa $0.5 \cdot 0.5 \cdot 0.5 \text{ m}^3$. Eine zweistufige Drehschieberpumpe und eine Turbopumpe evakuieren das Volumen innerhalb von etwa 10 h auf weniger als 10^{-7} mbar. Zur Herstellung bestimmter Dünnschichten (oder zu deren Kapselung) ist es notwendig, verschiedene Materialien aufzudampfen ohne die Kammer zu öffnen. Daher können bis zu vier Quellen gleichzeitig geladen werden (eine Knudsen-Zelle, drei Universalhalterungen für Schiffchen, Stäbe, Tiegel usw.). Die Herstellung einiger Materialien erfordert, dass mehrere Edukte in schneller Folge alternierend aufgedampft werden. Hierzu können mehrere Quellen gleichzeitig betrieben und während des Aufdampfvorgangs durch separate Shutter verdeckt bzw. freigegeben werden.

Der Substrathalter ist gesondert beheizbar, so kann vor dem Aufdampfvorgang adsorbiertes Wasser auf den Substraten verdampft werden. Auch können die Substrate während des Aufdampfens auf einer vorgegebenen Temperatur gehalten werden. Vor den Substraten kann eine elektrisch verschiebbare Schattenmaske angebracht werden. So ist es möglich, bis zu vier verschiedene Strukturen nacheinander

aufzudampfen, ohne die Kammer zu öffnen. Vor den Substraten befindet sich ein beweglicher Shutter (in Abbildung 33 nicht dargestellt), welcher den Schwingquarz nicht bedeckt und eine präzise Kontrolle über die Dauer des Aufdampfvorgangs ermöglicht.

Der Aufdampfvorgang wird üblicherweise von einem Computerprogramm anhand eines vorab festgelegten Ablaufs vollständig automatisiert durchgeführt. Alle relevanten Parameter wie Temperatur der Kammerwände, Temperatur der Substrate, Druck in der Kammer, Aufdampfrate, Schichtdicke, Stellung der Shutter, Heizleistungen der Quellen und die Einstellungen der Messgeräte werden aufgezeichnet und abgespeichert. Abbildung 34 zeigt beispielhaft den zeitlichen Verlauf einiger aufgezeichneter Parameter während der Herstellung eines MASnI_3 -Perowskitfilms.

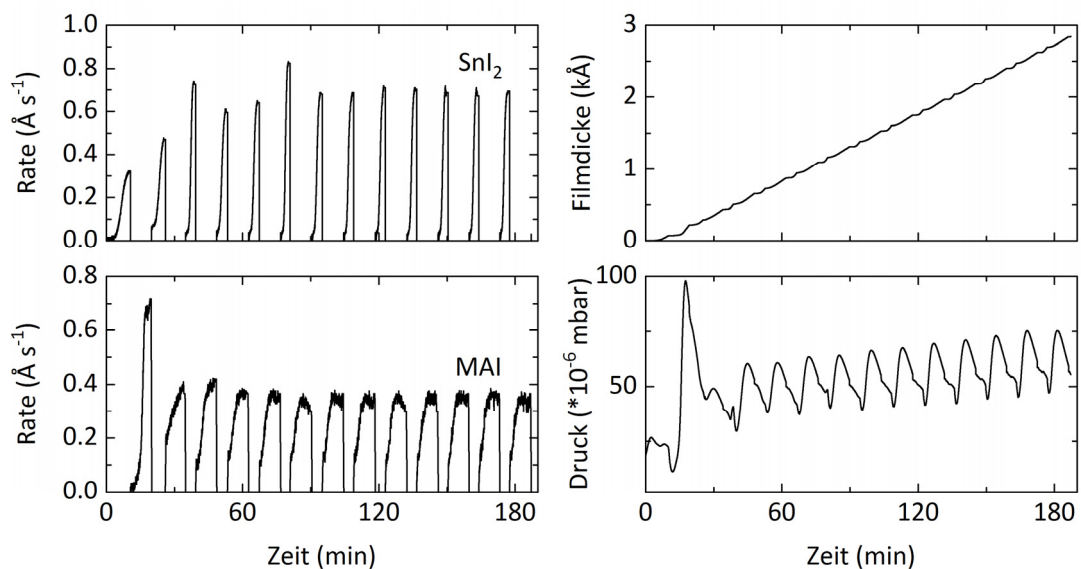


Abbildung 34: Herstellung eines MASnI_3 -Perowskitfilms durch schichtweises Aufdampfen der Edukte MAI und SnI_2 [80]. Gezeigt ist eine Auswahl diverser Parameter, die während des Aufdampfvorganges aufgezeichnet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Anlage eingesetzt, um eine Reihe verschiedener Materialien aufzudampfen, wie beispielsweise: Au, Cr, Pentacen, C_{12} -BTBT- C_{12} , C_{60} und MASnI_3 .

4.2 Chemische Gasphasenabscheidung

Wichtigste Eigenschaft der Strukturen zur Elektromodulation ist, dass die Dichte des Ladungsträrgases im Halbleiter ausreichend moduliert werden kann. Mit einem

Probenaufbau der MIS-Strukturen entspricht, können Flächenladungsträgerdichten um 10^{-12} cm^{-2} moduliert werden. Hierfür wird ein Isolator mit hoher elektrischer Durchschlagfestigkeit benötigt. Des Weiteren muss das Material transparent für THz-Strahlung sein. Von Vorteil ist darüber hinaus eine konforme Abscheidung, um Oberflächenrauigkeiten auszugleichen und elektrisch zu isolieren. Diese Anforderungen erfüllt die Familie der Parylene, welche sich durch CVD in dünnen Schichten abscheiden lassen [127]. Für den universitären Betrieb ist die Biokompatibilität dieser Materialgruppe zusätzlich von Vorteil.

Abbildung 35 stellt den von Gorham entwickelten Prozess zur Abscheidung von Parylene-N dar [128]. Das Dimer Di-para-Xylylen sublimiert bei Temperaturen über 100°C . Bei einer Temperatur um 600°C wird das Dimer durch Pyrolyse in zwei Monomere gespalten, die wiederum auf Oberflächen polymerisieren, deren Temperatur kleiner als 30°C ist.

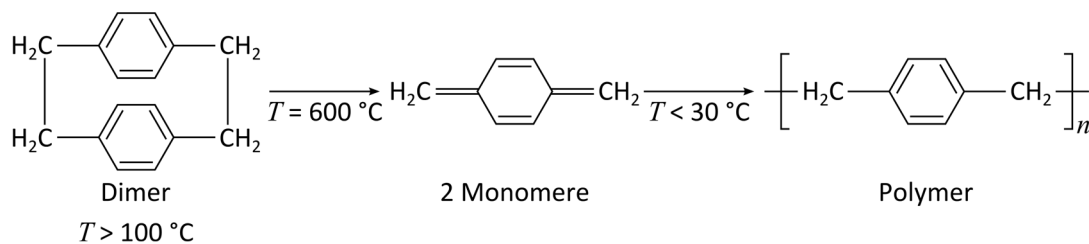


Abbildung 35: Chemische Reaktion zur Synthese von Parylene-N.

Wie auch schon im Falle der PVD-Anlage wurde die Anlage zur CVD von der Arbeitsgruppe in Eigenregie konzipiert und realisiert, um die Anforderungen der Forschungsprojekte zu erfüllen. Der schematische Aufbau der entwickelten Anlage, welche sich an der von Fortin orientiert [129], ist in Abbildung 36 gezeigt. Vor dem Aufdampfvorgang wird im gesamten System ein Druck von etwa $20 \mu\text{bar}$ erzeugt. Das pulverförmige Dimer wird im Sublimationsofen bei 120°C sublimiert. Das gasförmige Dimer gelangt anschließend in den sogenannten Pyrolyseofen, in dem es bei 600°C in Monomere gespalten wird. Um einen definierten Prozessablauf zu ermöglichen, werden die Monomere erst in die Aufdampfkammer geleitet, sobald die Öfen ihre vorgegebenen Temperaturen erreicht haben. Darüber hinaus wird mit einem Vorlauf von etwa 20 min dafür gesorgt, dass sich Verdampfungsprozess und Pyrolyse stabilisiert haben. Die typische Schichtdicke der hergestellten Filme beträgt etwa 500 nm. Die Bestimmung der Schichtdicke während des Aufdampfens erfolgt über die Beobachtung der auftretenden Interferenzfarben. Die Genauigkeit dieses Verfahrens

liegt bei etwa 30 nm, was mittels taktiler Profilometrie verifiziert wurde. Diese Genauigkeit ist für die geplanten Forschungsvorhaben ausreichend.

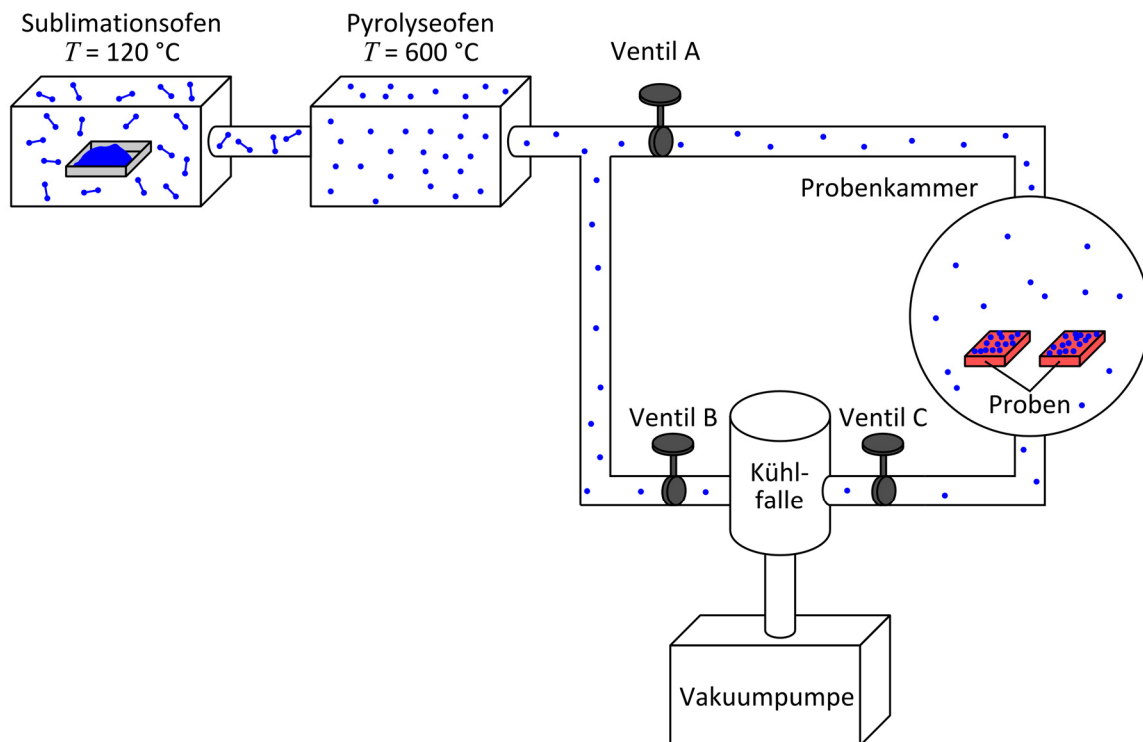


Abbildung 36: Aufbau der CVD-Anlage, bestehend aus Sublimationsofen, Pyrolyseofen, Probenkammer, Kühlfalle und Vakuumpumpe. Die Rohre zwischen den Öfen sowie zur Kammer werden auf 130 °C geheizt.

Die Wachstumsrate der Isolatorschicht hängt von zahlreichen Faktoren ab. Die wichtigsten sind die Temperatur der Substrate, der Druck in der Anlage sowie die Geometrie des Reaktors. Da der erste Prototyp der Anlage bezüglich Homogenität und Reproduzierbarkeit unbefriedigende Ergebnisse lieferte, wurde die Anlage neukonzipiert. So ist es möglich, die Substrate vor dem Bedampfen auf eine Temperatur von etwa 90 °C zu erwärmen, um absorbiertes Wasser zu verdampfen. Während des Aufdampfprozesses werden die Proben mittels Wasserkühlung auf die ideale Prozess-temperatur von $T = 12 \pm 1$ °C gekühlt. Ein Aufkleben der Proben auf den Probenteller stellt einen guten thermischen Kontakt sicher. Durch den Einlass der Monomere senkrecht über dem Probenteller wird eine homogene Abscheiderate von ca. 200 nm h⁻¹ auf der gesamten Fläche des Probentellers von etwa 100 cm² erreicht. Alle relevanten Prozessparameter wie diverse Temperaturen und der Druck werden durch ein Computerprogramm aufgezeichnet.

Die hergestellten Proben mit aktiven Flächen von etwa 30 mm² und Isolator-dicken von 300 nm bis 500 nm erreichen die geforderte elektrische Durchschlagsfestigkeit von bis zu 2 MV cm⁻¹ mit nahezu 100 %-iger Ausbeute.

5 Elektrische Charakterisierung

Eine der wichtigsten elektrischen Transporteigenschaften von Halbleitern ist die Mobilität der Ladungsträger. In der Forschung spielen elektronische Messmethoden, wie die Van-der-Pauw-Messmethode oder die FET-Charakterisierung eine große Rolle, um die niederfrequente Mobilität der Ladungsträger zu bestimmen [85–87,130]. Durch die neue Technik der THz-EMS wird die hochfrequente Mobilität zugänglich. Es erscheint nur folgerichtig, die neu gewonnenen Erkenntnisse der THz-Spektroskopie mit jenen der etablierten Methoden zu vergleichen. Daher werden die elektronischen Methoden in den folgenden Abschnitten erläutert.

5.1 Van-der-Pauw-Messung

Die Van-der-Pauw-Messmethode ermöglicht die Bestimmung des elektrischen Flächenwiderstandes und des Hall-Koeffizienten einer dünnen, homogenen Schicht beliebiger Form [131]. Wird das Verfahren in einem Magnetfeld durchgeführt, lassen sich aus den gemessenen Größen die Hall-Mobilität μ_H und die Ladungsträgerdichte n_{3D} ableiten.

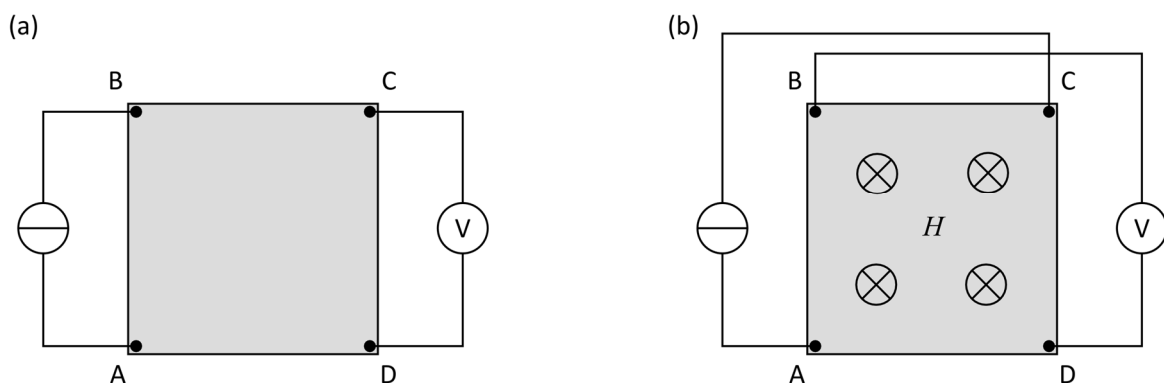


Abbildung 37: Van-der-Pauw-Methode zur Messung (a) des spezifischen Widerstandes und (b) des Hall-Koeffizienten.

Spezifischer Widerstand

Zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes besteht die Messstruktur aus einem beliebig geformten Gebiet ohne Löcher, an dessen Rand vier Kontakte (A, B, C und D) angebracht sind (siehe Abbildung 37). Van der Pauw zeigt, dass der Zusammenhang

$$e^{-\frac{\pi d}{\rho} R_{AB,CD}} + e^{-\frac{\pi d}{\rho} R_{BC,DA}} = 1 \quad (35)$$

unabhängig von der speziellen Geometrie der Probe und den Positionen der Kontakte ist (ρ = spez. Widerstand, d = Schichtdicke). Die, in dieser Arbeit vermessenen, Proben sind quadratisch und die Kontakte liegen in den Ecken, daher gilt $R_{AB,CD} = R_{BC,DA}$. So lässt sich der spezifische Widerstand mit

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R_{AB,CD} \quad (36)$$

berechnen.

Zur Bestimmung des Widerstandes

$$R_{AB,CD} = \frac{U_{CD}}{I_{AB}} \quad (37)$$

wird an die Kontakte A und B eine Spannung angelegt, welche zu einem konstanten Strom I_{AB} führt. Die an den Kontakten C und D abfallende Spannung U_{CD} wird dabei gemessen.

Hall-Mobilität

Bei der Messung der Hall-Mobilität μ_H gelten die gleichen Voraussetzungen wie bei der Bestimmung des spezifischen Widerstandes. Allerdings wird hierbei der Widerstand $R_{AC,BD}$ gemessen. Anschließend wird ein homogenes Magnetfeld H senkrecht zur Probenoberfläche angelegt. Aufgrund dessen ändert sich $R_{AC,BD}$ um den Wert $\Delta R_{AC,BD}$. Der Hall-Koeffizient ergibt sich zu

$$A_H = \frac{d}{H} \Delta R_{AC,BD} \quad (38)$$

Mit dem Zusammenhang

$$n_{3D} = \frac{1}{A_H e} \quad (39)$$

kann nun die Ladungsträgerdichte bestimmt werden. Schließlich folgt die Hall-Mobilität durch die Beziehung

$$\sigma_{3D} = \frac{1}{\rho} = n_{3D} e \mu_H . \quad (40)$$

Im Allgemeinen weicht die Hall-Mobilität μ_H von der Driftbeweglichkeit μ um den sogenannten Hall-Faktor r_H ab, wenn die Energie der Ladungsträger eine statistische Verteilung im Rahmen der Boltzmann-Transportgleichung besitzt [26].

Wesentlicher Nachteil dieser Messtechnik ist, dass undotierte Halbleiter aufgrund der geringen freien Ladungsträgerdichte n_{3D} nur sehr eingeschränkt untersucht werden können. Dies trifft insbesondere auf organische Halbleiter zu.

5.2 Charakterisierung von Feldeffekt-Transistoren

Die elektrische Charakterisierung von FETs ist ein weit verbreitetes Verfahren, um die niederfrequente Mobilität von Ladungsträgern in Halbleitern zu bestimmen [27]. Im Gegensatz zur Van-der-Pauw-Technik kann die FET-Charakterisierung auch bei Halbleitern mit niedriger Dotierdichte verwendet werden, da die Ladungsträger elektrisch injiziert werden. Dies ist insbesondere bei organischen Halbleitern notwendig, deren Dotierung im Allgemeinen nur schwer zu kontrollieren ist [132]. Es gibt diverse Arten und Geometrien von FETs. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein MIS-FET in der „bottom-contact“ Geometrie verwendet, wie in Abbildung 38 dargestellt ist. Durch eine Spannung U_{GS} lässt sich die Ladungsträgerdichte im Halbleiter einstellen. Bei geeigneter Wahl dieser Spannung bildet sich im Halbleiter zwischen den Kontakten Source und Drain ein leitender Kanal der Länge l und Breite b aus. Durch diesen Kanal wird mittels der Spannung U_{DS} ein Strom I_{DS} getrieben. Dieser Aufbau erlaubt die Messung der Übertragungs- und Ausgangskennlinien, welche Rückschlüsse auf die Mobilität der Ladungsträger zulassen.

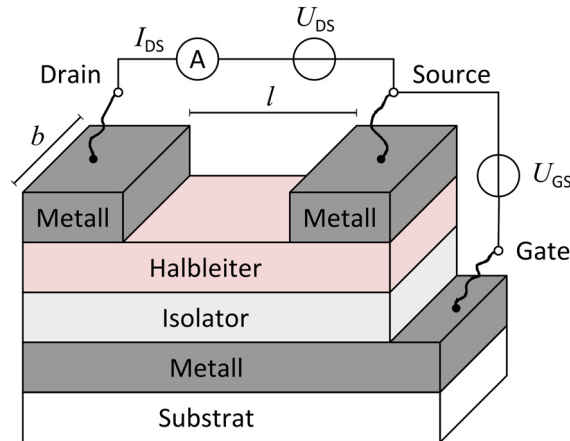


Abbildung 38: Schema und Beschaltung eines FETs zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften eines Halbleiters. Durch eine geeignete Spannung U_{GS} lässt sich die Ladungsträgerdichte im Halbleiter einstellen. Eine Spannung U_{DS} treibt dabei den Strom I_{DS} durch den Halbleiter.

Übertragungskennlinie

Als Übertragungskennlinie (oft auch Steuerkennlinie genannt) wird die Abhängigkeit des Drain-Stromes I_{DS} von der Gate-Source Spannung U_{GS} bezeichnet [27]. Die Drain-Spannung U_{DS} ist dabei konstant. Abbildung 39 (a) zeigt solch eine ideale Kennlinie, die sich in drei Bereiche einteilen lässt: i) Sperrbereich, ii) Sättigungsbereich und iii) linearer Bereich. Aus der Steigung im linearen Bereich kann mittels des Zusammenhangs

$$\left(\frac{\delta I_{DS}}{\delta U_{GS}} \right)_{U_{DS}=\text{konst.}} = \frac{b}{l} \mu C_{\text{Iso}} U_{DS} \quad (41)$$

die Mobilität bestimmt werden [27,133], wobei C_{Iso} die Kapazität des Isolators ist.

Ausgangskennlinie

Als Ausgangskennlinie wird die Abhängigkeit des Drain-Stromes I_{DS} von der Drain Spannung U_{DS} bezeichnet [27]. Die Gate-Spannung U_{GS} ist dabei konstant. Abbildung 39 (b) zeigt, dass I_{DS} für Spannungen $U_{DS} < U_{GS} - U_{\text{th}}$ ansteigt, bis eine Sättigung bei dem Strom $I_{DS,\text{sat}}$ eintritt. Über den Zusammenhang

$$I_{DS,\text{sat}} = \frac{b}{2l} \mu C_{\text{Iso}} (U_{GS} - U_{\text{th}})^2 \quad (42)$$

kann die Mobilität bestimmt werden [27,133].

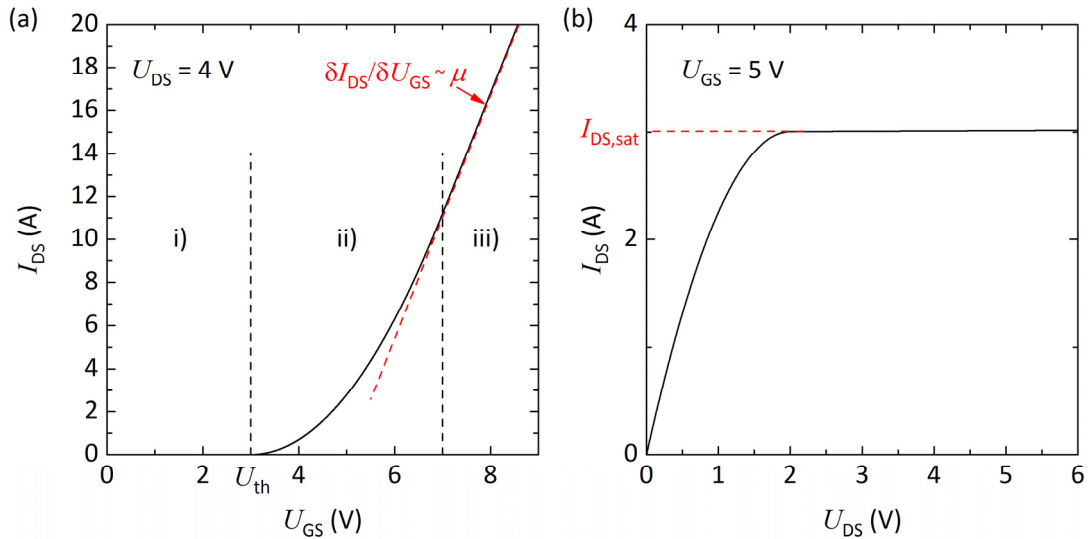


Abbildung 39: Darstellung idealer Strom-Spannungs-Kennlinien eines FETs. (a) Die Übertragungskennlinie mit den drei Bereichen i) Sperrbereich, ii) Sättigungsbereich und iii) linearer Bereich. Die Mobilität des Halbleiters ist proportional zur Steigung im linearen Bereich. (b) Die Ausgangskennlinie zeigt eine Sättigung bei dem Strom $I_{DS,sat}$.

Besonders die Kennlinien organischer Halbleiter weichen oft deutlich von dem in Abbildung 39 dargestellten, idealen Verhalten ab. Hierfür gibt es vielfältige Gründe, wie signifikante Kontaktwiderstände, spannungsabhängige Kontaktwiderstände und Korngrenzen, um nur einige zu nennen. All dies führt oft zur Überschätzung der ermittelten Mobilitäten, teilweise um mehr als das zehnfache der tatsächlichen Mobilität. Diese Problematik haben Bittle et al. [33] in einer Metastudie ausführlich dargestellt.

6 Hochfrequenzleitfähigkeit von Galliumnitrid

In bisherigen Arbeiten der Gruppe wurde gezeigt, dass die THz-EMS geeignet ist, um Parameter des Ladungsträgertransportes in anorganischen monokristallinen Materialien zu ermitteln [54,55]. Hierbei wurde hochreines GaAs und Silizium mit Mobilitäten größer als $400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ untersucht, was die THz-Charakterisierung leicht macht. Da die elektrischen Eigenschaften dieser Materialien bestens bekannt sind, können die THz-Ergebnisse mit der Literatur verglichen werden. In diesem Kapitel soll die Technik an dem komplexeren System eines Verbindungshalbleiters mit signifikanter Störstellendichte angewendet werden, dessen Charakterisierung mit konventionellen Methoden nur sehr eingeschränkt möglich ist.

Galliumnitrid ist ein binärer III-V-Verbindungshalbleiter mit einer direkten Bandlücke von 3.4 eV, welcher in Laser- und Leuchtdioden [134–136], FETs [137] und Hochleistungstransistoren [138,139] eingesetzt wird. Besondere Aufmerksamkeit bekam dieses Material, als mit GaN-Dünnschichten die Herstellung von effizienten blauen LEDs (englisch: light emitting diode) gelang [140,141]. Diese Entdeckung ermöglichte die Entwicklung heller, energiesparender weißlicht-LEDs und wurde im Jahr 2014 mit dem Nobelpreis gewürdigt [2].

Trotz der technologischen Relevanz von GaN sind grundlegende Eigenschaften des Ladungsträgertransportes in diesem Material noch nicht vollständig verstanden. Dies zeigen diverse Studien zum hochfrequenten Ladungsträgertransport, die zu dessen Beschreibung fundamental unterschiedliche Modelle heranziehen. Unter anderem wird in unabsichtlich dotierten GaN-Schichten von Drude-Transport berichtet [76,142,143]. Andere Studien beschreiben Abweichungen vom Drude-Verhalten und verwenden die sogenannte „gestreckte Exponentialfunktion“ (oft auch Kohlrausch-Modell genannt) [144] oder eine Kombination des Drude-Modells mit einem klassischen gedämpften Oszillator [142]. Der Transport in InGaN/GaN Quantentöpfen wurde mit dem Drude-Smith-Modell reproduziert [145] und Plasmon-Resonanzen wurden in GaN Transistoren mit Gitterstrukturen als Gate beobachtet [146]. Die Klärung der grundlegenden Transportprozesse ist überaus relevant, da das Hochfrequenzverhalten auch die elektrischen Eigenschaften im DC-Bereich bestimmt.

Ziel der in diesem Kapitel vorgestellten Arbeit ist es, die Auswirkungen eindimensionaler Gitterversetzungen auf den Ladungsträgertransport in GaN zu verstehen. Da diese Gitterdefekte enorme Dichten erreichen können, werden sie oft als Ursache für die geringen Beweglichkeiten in GaN gesehen [147].

Zwei zentrale Ergebnisse dieser Arbeit werden im folgenden Kapitel deutlich. So wird gezeigt, dass mit der neuen Technik der THz-EMS wichtige Parameter des Ladungsträgertransportes quantitativ ermittelt werden können. An den hier vermessenen Proben wird nicht nur die Mobilität der Ladungsträger, sondern auch deren effektive Masse und Streuzeit korrekt bestimmt. Darüber hinaus wird demonstriert, dass dies auch an Halbleitern möglich ist, deren Eigenschaften eine Charakterisierung mit konventionellen elektronischen Methoden erschweren oder unmöglich machen. Bei den hier untersuchten GaN-Proben ist die Ursache hierfür eine unvollständige Perkolation des Ladungsträrgases.

6.1 Aufbau von Galliumnitrid Dünnschichten

Die Herstellung von Einkristallen aus GaN ist nur mit enormem technologischem Aufwand möglich. Dies verursacht Kosten, die für kommerzielle Produkte untragbar sind [148]. Daher wird GaN für Leuchtdioden und Hochleistungselektronik meist epitaktisch als Dünnschicht abgeschieden. Als Substrat dient oft Saphir, aber auch ZnO wird verwendet. Aufgrund einer Gitterfehlانpassung von Substrat und GaN entstehen in der GaN-Schicht vorwiegend 1-Dimensionale Gitterdefekte. Diese sogenannten Fadenversetzungen (englisch: threading dislocation, TD) ziehen sich, ausgehend vom Substrat, durch die gesamte Schicht und reichen bis an deren Oberfläche [149].

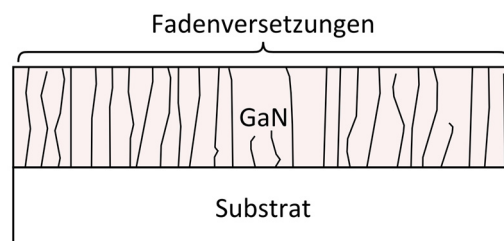


Abbildung 40: Schematische Darstellung von Fadenversetzungen. Diese entstehen beim epitaktischen Wachstum von GaN-Schichten aufgrund einer Gitterfehlانpassung von Substrat und GaN.

Abbildung 40 illustriert dies schematisch. Da GaN ein polarer Verbindungshalbleiter ist, ist davon auszugehen, dass die Fadendefekte eine hohe Ladung tragen und somit effizient die beweglichen Ladungsträger streuen. Eine Vergrößerung der Faden-dichte sollte daher mit einer reduzierten Beweglichkeit verbunden sein.

6.2 Probenherstellung

In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Kappers (University of Cambridge) wurden drei Proben mit n-dotiertem GaN hergestellt und charakterisiert. Die Strukturen wurden durch metallorganische Gasphasenabscheidung in einem 6 x 2-Zoll-Reaktor, welcher mit einem „Close Coupled Showerhead“ ausgerüstet ist, hergestellt. Die Details des Wachstumsprozesses können der weiterführenden Literatur entnommen werden [150,151]. Hier sei lediglich angemerkt, dass die Dichte der TDs durch Einbringen einer Pufferschicht aus sauerstoffdotiertem n-GaN zwischen Substrat und GaN-Dünnschicht verringert werden kann [151]. Abbildung 41 zeigt schematisch den Aufbau der Proben. Im Rahmen dieser Arbeit sind nur die Eigenschaften der oben liegenden Si-Dotierten GaN-Schicht wichtig. Diese unterscheiden sich in ihrer Versetzungsdichte und Dotierung.

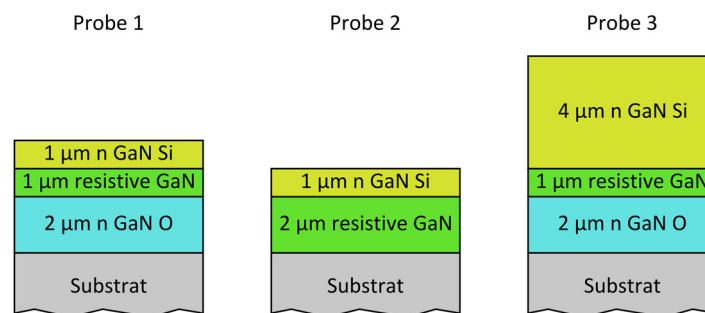


Abbildung 41: Schichtfolge der Proben zur Charakterisierung der oberen n-GaN-Si Schichten.

6.3 Grundcharakterisierung

Ziel der Grundcharakterisierung ist es, die Fadenversetzungsdichte (englisch: threading dislocation density, TDD) und die Dotierungsdichte zu bestimmen und über Hall-Messungen die Mobilität der Elektronen zu ermitteln. Vom Team in Cambridge wurden mit Rasterkraftmikroskopie (englisch: atomic force microscopy, AFM) die TDDs

bestimmt [152]. Die Werte sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Mit Hall-Messungen und Kapazitäts-Spannungs-Messungen (englisch: capacitance-voltage, CV) wurden die Dotierungsdichten ermittelt. Sie stimmen mit jenen Werten überein, die nach den Abscheidungsparametern zu erwarten sind. Auch diese Werte sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Beweglichkeiten der Elektronengase wurden bei den drei Proben über Hall-Messungen bestimmt. Jedoch zeigte sich, dass die ermittelten Mobilitäten kein konsistentes Bild ergeben. Zum einen konnte an Probe 1 keine Mobilität ermittelt werden. Zum anderen wurde an Probe 2 (geringe Dotierdichte) eine geringere Mobilität als an Probe 3 (hohe Dotierdichte) gemessen. Dies geht nicht mit dem allgemeinen Verständnis einher [25,27], dass mit steigender Dotierungsdichte die Streurate der Elektronen an den ionisierten Donatoren zunimmt. Dementsprechend wäre das Gegenteil zu erwarten: Probe 2 sollte eine höhere Beweglichkeit aufweisen als Probe 3.

	$TDD \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	$n_{3D} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$\mu \text{ (cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$
Probe 1	4×10^8	5×10^{16}	N/A
Probe 2	4×10^9	5×10^{16}	92
Probe 3	4×10^8	3.5×10^{18}	254

Tabelle 1: Eigenschaften der Si-dotierten GaN-Schichten der drei Proben. Die TDD und Dotierkonzentration wurden durch Quecksilber-Sonden-CV- oder Hall-Messungen bestimmt. Die Ladungsträgermobilität wurde durch Hall-Messungen bestimmt.

6.4 Terahertz-Charakterisierung

Ziel der THz-Studien ist es, Einblick in das Zusammenspiel von TDDs und Dotierung zu erhalten. Um ausschließlich die freien Elektronen der mit Silizium dotierten Schichten zu spektroskopieren, wurde die Technik der Elektromodulation eingesetzt (siehe Abschnitt 2.4). Dies erfordert Bauelemente, deren Struktur in Abbildung 42 gezeigt ist. Wichtige elektrische Eigenschaft der Struktur ist, dass die Dicke des Ladungsträgerplasmas, welches über den Kontakt am GaN zugänglich ist, moduliert werden kann. Je nach angelegter Spannung zwischen Metall- und GaN-Kontakt kann die Breite der Modulationszone Δw und damit n_{2D} variiert werden. Typische Änderungen der Ladungsträgerdichte sind $\Delta n_{2D} = 8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

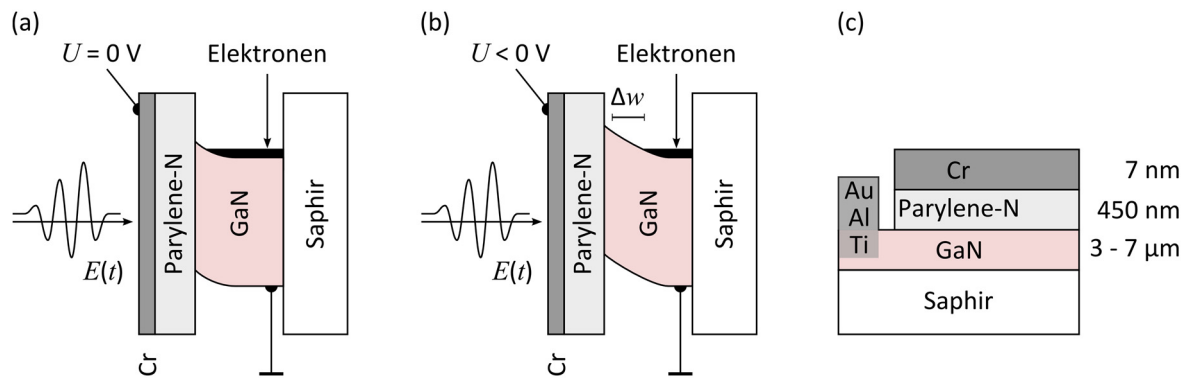


Abbildung 42: Aufbau der GaN-Proben zur THz-EMS. Der komplexe Aufbau der GaN-Schicht (siehe Abbildung 41) ist nicht explizit dargestellt. (a und b) Das elektrische Feld eines auf die Probe treffenden THz-Pulses ist gezeigt. Im Bereich des GaN ist schematisch der Verlauf von Leitungs- und Valenzbandkante dargestellt. (a) Die Probe befindet sich im Gleichgewicht. (b) Eine negative Spannung am Metallkontakt führt zur Verdrängung von Elektronen aus einer Schicht der Dicke Δw . (c) Skizze der Probe mit Angabe der jeweiligen Schichtdicken. Der Ohmsche Kontakt zum GaN wird durch einlegieren von Au, Al und Ti hergestellt.

Wichtiges Merkmal des GaN-Kontaktes ist sein Ohmsches Verhalten. Dieses wird durch Einlegieren von 15 nm Ti, 115 nm Al und 40 nm Au für 5 min bei 500 °C in einer Ar/H₂-Atmosphäre in die Kontaktstellen der Bauelemente erreicht [153]. Die Herstellung des Isolators und der Metallschicht erfolgte mittels CVD und PVD, wie in den Abschnitten 4.1 und 4.2 beschrieben.

Abbildung 42 (a und b) illustrieren auch die Transmission eines THz-Pulses durch die Probe. An dieser Stelle sei noch einmal erwähnt, dass alle Schichten der Struktur zu Absorption und Dispersion des transmittierten THz-Pulses führen. Da bei einer differentiellen Messung jedoch die Dicke Δw des Ladungsträgerplasmas moduliert wird, tragen nur die Ladungsträger in dieser Zone zum differentiellen THz-Signal ΔE bei [55]. Die transienten THz-Signale der drei Proben bei Verarmung des Elektronengases sind in Abbildung 43 dargestellt. Wie erwartet führen Experimente mit Anreicherung von Elektronen zu nahezu identischen Ergebnissen bei den ermittelten Transportparametern, was hier nicht gezeigt ist.

Die differentiellen Signale $\Delta E = E_a - E_b$ sind erwartungsgemäß um Größenordnungen kleiner als das Referenzsignal E_a . Auch skalieren die differentiellen Signale mit den zu erwartenden Beweglichkeiten der Ladungsträger. Die Proben 1 und 2 haben eine Dotierung um 10^{16} cm^{-3} und zeigen ein Signal ΔE mit ähnlicher Amplitude. Hingegen ist bei Probe 3 auf Grund der hohen Dotierung eine geringere Beweglich-

keit zu erwarten, was sich in einem kleineren Signal ΔE zeigt. Diese qualitative Analyse zeigt bereits, dass die THz-Messdaten ein konsistentes Bild ergeben, ganz im Gegensatz zu den widersprüchlichen Ergebnissen der Grundcharakterisierung.

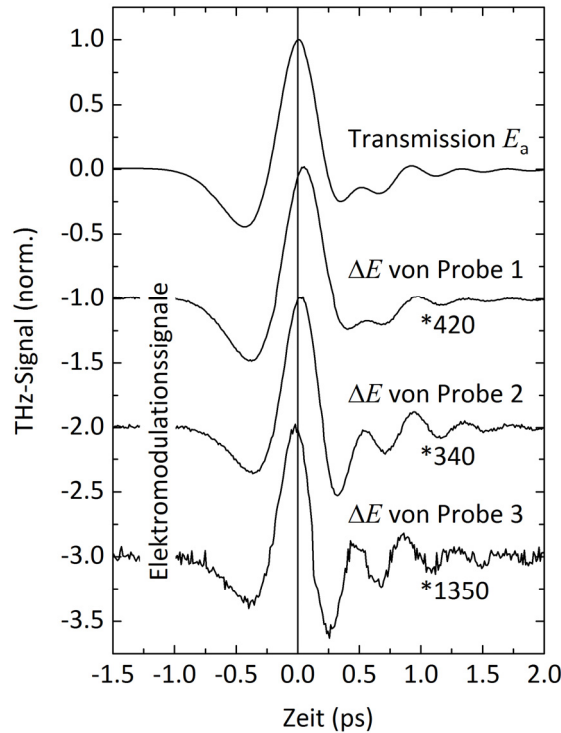


Abbildung 43: Zeitaufgelöstes elektrisches Feld $E_a(t)$ nach Transmission durch Probe 1 und Modulationssignale $\Delta E(t)$ bei Verarmung der Proben 1, 2 und 3. Die transienten Transmissionssignale der Proben 2 und 3 sind nicht dargestellt, da sie ähnlich zu $E_a(t)$ von Probe 1 sind. Die Modulationssignale sind zur übersichtlicheren Darstellung verschoben.

Ein weiteres auffälliges Detail ist die Phase der differentiellen Signale. Bei den Proben 1 und 2 folgt die Bewegung des Elektronenplasmas dem anregenden THz-Puls. Bei Probe 3 läuft das Signal anscheinend voraus. Im Folgenden wird gezeigt, dass es sich aber dennoch um ein kausales Verhalten handelt.

Die Spektren der relativen differentiellen Signale $\Delta E / E_a$ zeigen ein unerwartetes Verhalten (siehe Abbildung 44). Wie die späteren Ergebnisse zeigen, wurden alle Experimente im sogenannten Hagen-Rubens-Bereich durchgeführt, der sich durch $\omega\tau < 1$ auszeichnet. In diesem Bereich gilt jedoch, dass $\text{Re}(\Delta E / E_a) > 0$ und $\text{Im}(\Delta E / E_a) > 0$ sind (siehe Abschnitt 2.5.1). Dies wird zwar von den Messdaten an Probe 1 erfüllt, jedoch nicht von Probe 2 und 3. Die drastischen Abweichungen vom Drude-Modell erfordern eine Erweiterung des Modells, um die Messungen geschlossen interpretieren zu können.

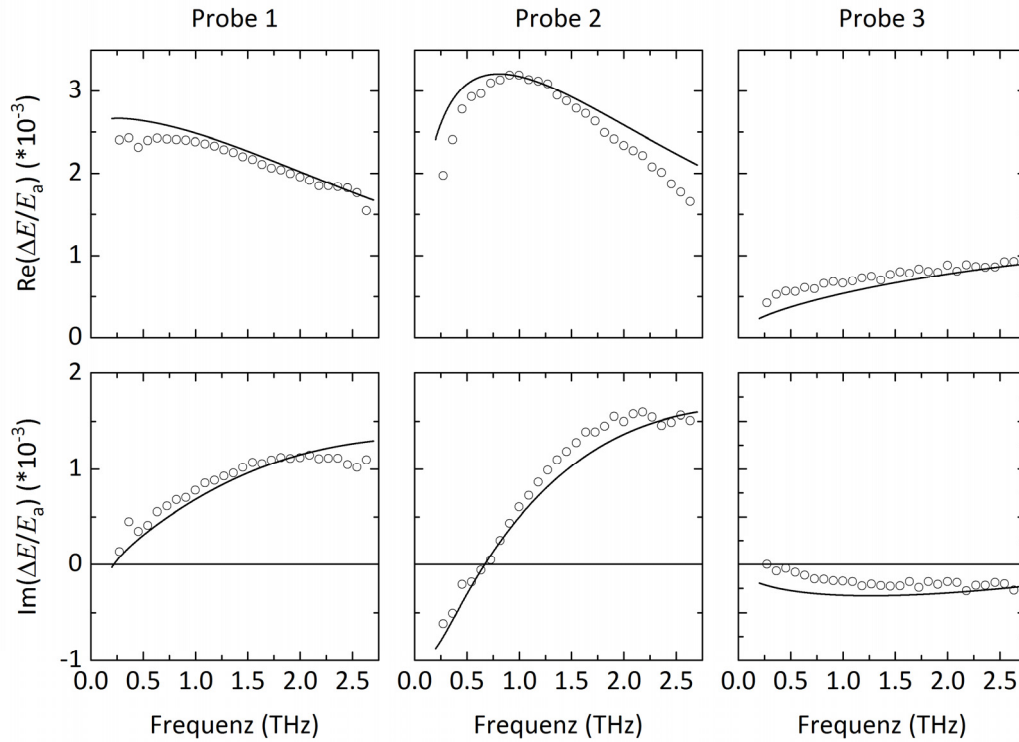


Abbildung 44: (Symbole) An den Proben 1-3 gemessene Frequenzabhängigkeit von Real- und Imaginärteil des relativen differentiellen Signals $\Delta E / E_a$. Die Größe der Fehlerbalken im Intervall von 0.5 THz bis 2.2 THz entspricht etwa dem Durchmesser der Symbole. (Linien) Anpassungen des, um das Bruggeman-Modell erweiterten, Drude-Modells.

Die im Folgenden dargestellte Erweiterung berücksichtigt die Beeinträchtigungen des Ladungsträgertransportes durch die TDs. Nimmt man die TDs (siehe Abbildung 40) als ideale Coulomb-Linienladungen an, lässt sich der Potentialverlauf um eine solche Störstelle durch

$$\phi(l) = \frac{\lambda_c}{2\pi\epsilon_r\epsilon_0} \cdot \ln\left(\frac{l}{r_{TD}}\right) \cdot e^{-l/L_D} \quad (43)$$

beschreiben, wobei l der senkrechte Abstand zur Störstelle ist [154,155]. Hierbei sind λ_c die Ladungsträgerdichte einer TD und L_D die Debye-Abschirmlänge:

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r\epsilon_0 k_B T}{n_{3D} e^2}} \quad (44)$$

Abbildung 45 illustriert beispielhaft den berechneten Potentialverlauf parallel zur Probenoberfläche für $\epsilon_r = 9.4$ und $\lambda_c = 0.5 \text{ nC m}^{-1}$, was einer Elementarladung pro Gitterkonstante entspricht [156].

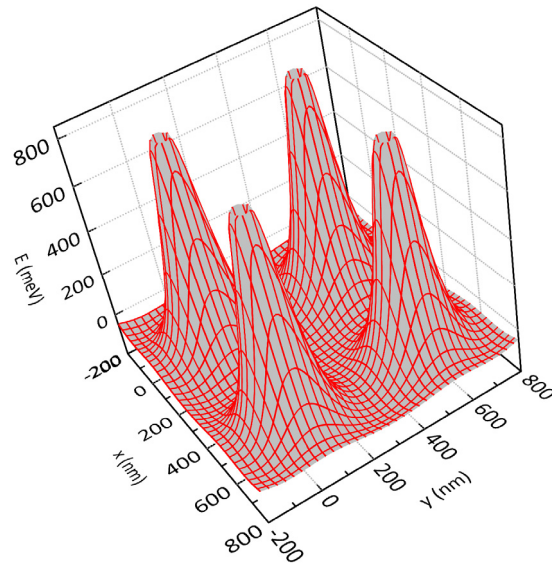


Abbildung 45: Beispielhaft berechnete potentielle Energie von Elektronen in einem GaN-Dünnschicht, wie sie durch vier Fadenversetzungen hervorgerufen wird. Die Versetzungen werden hierbei als ideale Coulomb-Linienladungen angenommen, welche senkrecht auf der Dünnschichtoberfläche (x-y-Ebene) stehen.

Die lokalen Potentiale haben zwei Auswirkungen: Zum einen führt jedes Coulomb-Potential zur Streuung der Ladungsträger und somit zur Beeinträchtigung der Beweglichkeit [157,158]. Zum anderen kann das Ladungsträgergas durch die Barrieren zwischen benachbarten Fäden eingeklemmt werden. Dies kann so weit gehen, dass die Perkolations des Plasmas eingeschränkt wird. Bereiche freier Ladungsträger liegen dann durch Potentialberge voneinander getrennt vor. In diesem Fall ist mit einem drastischen Einbruch der makroskopischen Leitfähigkeit zu rechnen.

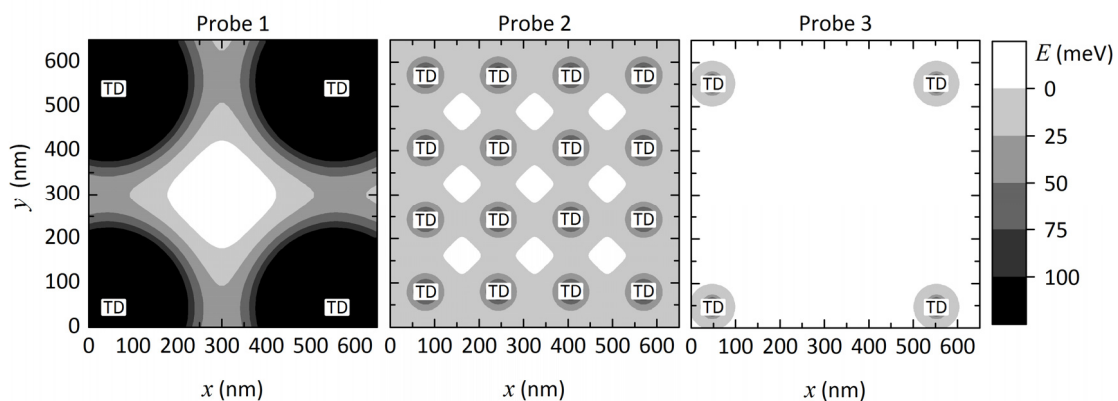


Abbildung 46: Berechnete potentielle Energie von Elektronen in den GaN-Dünnschichten der drei Proben, wie sie durch Fadenversetzungen hervorgerufen wird. (Probe 1) Geringe Versetzungsdichte und geringe Ladungsträgerdichte. (Probe 2) Hohe Versetzungsdichte und geringe Ladungsträgerdichte. (Probe 3) Geringe Versetzungsdichte und hohe Ladungsträgerdichte.

Solch ein inhomogenes System kann durch eine Effektive-Medien-Theorie, insbesondere durch das Bruggeman-Modell, beschrieben werden (siehe Abschnitt 2.5.5). Die berechneten Potentialverläufe in den GaN-Schichten der drei Proben sind in Abbildung 46 dargestellt. Es zeigt sich, dass das Elektronengas (weiß) nur in Probe 3 zusammenhängend vorliegt.

Zur Interpretation der Messdaten wird das Bruggeman-Modell (siehe Abschnitt 2.5.5) herangezogen. Hierbei wird angenommen, dass das GaN als Gemisch von zwei Phasen vorliegt: Bereiche mit freien Ladungsträgern (relative Permittivität ϵ_1 , Füllfaktor f_1) und isolierende Gebiete (relative Permittivität ϵ_2 , Füllfaktor $(1 - f_1)$). Das Gemisch kann dann durch eine effektive Permittivität ϵ_{eff} beschrieben werden:

$$f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_1 + \epsilon_{\text{eff}}} + (1 - f_1) \frac{\epsilon_2 - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_2 + \epsilon_{\text{eff}}} = 0 . \quad (45)$$

Die experimentell ermittelten THz-Daten aller drei Proben können durch das Bruggeman-Modell gut reproduziert werden, wie in Abbildung 44 grafisch dargestellt ist. Die zur Anpassung verwendeten Werte für effektive Massen, Streuzeiten, Ladungsträgerdichten und Mobilitäten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

	$m^* (m_e)$	τ (fs)	$n_{3D} (\text{cm}^{-3})$	$\mu_{\text{THz}} (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$	$\mu_{\text{Hall}} (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$
Probe 1	0.22	46	5×10^{15}	368	N/A
Probe 2	0.22	48	4.8×10^{16}	384	92
Probe 3	0.22	31	3.5×10^{18}	248	254

Tabelle 2: Mittels THz-Spektroskopie ermittelte Eigenschaften der Si-dotierten GaN-Schichten der drei Proben. Auch sind die mittels Hall-Messungen ermittelten Mobilitäten nochmals aufgeführt.

Die quantitative Analyse der THz-Messwerte ergibt ebenfalls ein konsistentes Bild. Für alle drei Proben ergibt sich eine effektive Masse von $m^* = 0.22 m_e$, was mit Literatur-Werten übereinstimmt [159–161]. Die THz-Daten reproduzieren auch die Dotierdichten der Proben 2 und 3. Bei Probe 1 ist die aus den THz-Daten ermittelte Elektronendichte allerdings um eine Größenordnung kleiner als die mittels CV-Messung ermittelte. Eine Erklärung ist, dass einige der durch Dotierung eingebrachten

Elektronen nicht zum THz-Signal beitragen. Frühere Untersuchungen haben Aktivierungsenergien von einigen meV in GaN aufgezeigt [162,163]. Dies unterstützt die Erklärung, da gebundene Ladungsträger kaum zum THz-Signal beitragen. Bei Probe 3 werden die TDDs auf Grund der hohen Ladungsträgerkonzentration stark abgeschirmt und es liegt ein zusammenhängendes Ladungsträgergas im Dünnsfilm vor. Daher entspricht die THz-Mobilität erwartungsgemäß der Hall-Mobilität. Bei den Proben 1 und 2 wird aufgrund der niedrigeren Dotierung eine höhere Mobilität erwartet. Allerdings liegt das Ladungsträgergas durch die TDs in voneinander abgeschirmten Bereichen vor, was zu geringen Hall-Mobilitäten führt. Die THz-Spektroskopie bietet hier einen tiefergehenden Einblick. Es zeigt sich, dass die THz-Mobilitäten der Ladungsträger in den Proben 1 und 2 tatsächlich größer sind als in Probe 3. Auch sind die THz-Mobilitäten von Probe 1 und 2 mit gleicher Dotierdichte erwartungsgemäß gleich groß.

6.5 Zusammenfassung

Bisherige Untersuchungen mit klassischen DC-Methoden haben gezeigt, dass TDs die Mobilität deutlich reduzieren [164]. Dies lässt sich bei den THz-Experimenten nicht beobachten. Die TDDs der Proben 1 und 2 unterscheiden sich um eine Größenordnung, die THz-Experimente ergeben jedoch nahezu gleiche Mobilitäten. Diese Beobachtung kann durch das elektrische Potential erklärt werden, welches die negativ geladenen TDs verursachen [164,165]. Bei klassischen DC-Charakterisierungen werden Ladungsträger über makroskopische Strecken transportiert. Dabei müssen die Coulomb-Barrieren zwischen den einzelnen TDs überwunden werden, welche bei den Proben 1 und 2 etwa 500 nm und 160 nm voneinander entfernt sind. Die mittlere Auslenkung der Ladungsträger durch die THz-Pulse beträgt aber nur etwa $\langle l \rangle = \mu E_{\text{THz}} / (2\pi\nu) \approx 20 \text{ nm}$, wobei ν die Frequenz der THz-Strahlung ist. Daher wird nur ein kleiner Teil der Ladungsträger während ihrer oszillierenden Bewegung bei THz-Frequenzen gestreut. Bei Dotierkonzentrationen über 10^{18} cm^{-3} schirmen mobile Ladungsträger die Potentialbarrieren zwischen den TDs effizient ab und der makroskopische Transport wird kaum noch eingeschränkt.

7 Hochfrequenzleitfähigkeit von Pentacen

Die Technik der THz-EMS wurde zunächst an monokristallinen Materialien wie hochreinem GaAs und Silizium und dann an GaN mit signifikanten strukturellen Defekten erfolgreich eingesetzt. Zusätzlich zeigte Engelbrecht et al. an ZnO, dass die Technik auch für Untersuchungen an nanokristallinen, anorganischen Materialien geeignet ist [52]. In einem nächsten Schritt soll nun ein nanokristalliner organischer Halbleiter untersucht werden.

Die Mobilitäten von Ladungsträgern in organischen Dünnschichten sind oft um einige Größenordnungen kleiner als in anorganischen Halbleitern, wie Silizium oder Galliumarsenid. Wesentliche Ursache dafür ist die Unordnung, die in organischen Dünnschichten vorliegt. Der Einfluss dieser Unordnung auf den Ladungsträgertransport ist Gegenstand ausführlicher theoretischer Untersuchungen [77]. In polykristallinen Dünnschichten wird die makroskopische Mobilität durch Korngrenzen verringert, da diese die kohärente Bewegung der Ladungsträger über ein Korn hinaus behindern (siehe Abschnitt 2.4). Auch können freie Ladungsträger an Störstellen in Fallen eingefangen werden. Noch komplexer ist die Situation in Pentacen-Dünnschichten, welche in unterschiedlichen kristallografischen Strukturen vorkommen können (sogenannter „Polymorphismus“) [166].

Pentacen ist eines der am häufigsten verwendeten organischen Materialien in der Forschung, da es eine vergleichsweise hohe chemische Stabilität und Ladungsträgermobilität aufweist. Das Pentacen-Molekül ist ein polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff, der aus fünf linear zusammenhängenden Benzen-Ringen besteht (siehe Abbildung 47) und eine Bandlücke von 2.2 eV ausbildet.

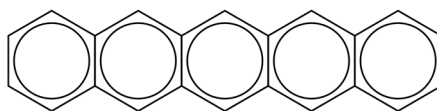


Abbildung 47: Pentacen-Molekül mit der Strukturformel $C_{22}H_{14}$.

Untersuchungen an einkristallinem Pentacen berichten von Mobilitäten der Löcher um $35 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [167]. Die beobachteten Mobilitäten in Pentacen, das in der polykristallinen Dünnschichtphase vorliegt, sind mit bis zu $5.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ hingegen deutlich geringer [168]. Dieses Ergebnis entspricht der Erwartung, da die Mobilitäten mit

klassischen DC-Methoden ermittelt wurden. Spektroskopische Untersuchungen bei THz-Frequenzen zeigen sowohl bei Einkristallen als auch bei polykristallinen Filmen aus Pentacen Charakteristika eines Bandtransports [169–171]. Allerdings wurden durch die optische Injektion der Ladungsträger bei diesen Experimenten Elektronen und Löcher gleichzeitig spektroskopiert. Eine Angabe der individuellen Mobilität der einzelnen Ladungsträger erscheint somit unmöglich. Trotz extensiver Forschung sind viele Aspekte des Ladungsträgertransportes innerhalb der Körner von polykristallinem Pentacen immer noch unbekannt. Von besonderem technologischem Interesse ist es, eine obere Grenze für die Mobilität der Löcher zu ermitteln, wenn keine Korngrenzen den Ladungsträgertransport behindern.

Wesentliches Ergebnis dieses Kapitels ist die Erkenntnis, dass Modelle zur Beschreibung des Ladungsträgertransportes in anorganischen Halbleitern auch bei organischen Halbleitern verwendet werden können. Zudem erlaubt die Technik der THz-EMS auch bei organischen Halbleitern eine quantitative Aussage über die Streuzeit und effektive Masse der Ladungsträger.

7.1 Probenherstellung

Zur Herstellung der Dünnschichten aus Pentacen (Sigma-Aldrich, triple-sublimed-grade) werden diese mittels PVD (siehe Abschnitt 4.1) auf eine Schicht aus Parylene-N (siehe Abschnitt 4.2) aufgedampft. Dabei werden zunächst Verunreinigungen von der Oberfläche des Isolators desorbiert, indem die Substrate im Hochvakuum für 90 min auf 90 °C aufgeheizt werden. Danach wird das Pentacen bei einem Druck von etwa $5 \cdot 10^{-7}$ mbar abgeschieden. Die Wachstumsrate des Dünnschichtfilms mit einer Schichtdicke von 40 nm beträgt dabei 0.1 Å s^{-1} . Abbildung 48 zeigt das AFM-Bild eines so hergestellten Pentacen Dünnschichtfilms. Die deutlich erkennbaren Körner haben einen mittleren Durchmesser von etwa 150 nm, wie Höhen-Höhen-Korrelationsmessungen zeigen.

Um die Ladungsträger in der Pentacen-Schicht zu spektroskopieren, wird die Technik der Elektromodulation eingesetzt (siehe Abschnitt 2.4). Mit ihr lässt sich über eine Spannung die Flächenladungsträgerdichte n_{2D} in jener Schicht kontrollieren. Dies erfordert Bauelemente, deren Struktur in Abbildung 49 (a und b) gezeigt ist. Wichtige Eigenschaft der Struktur ist, dass das Ladungsträgerplasma welches über den Source/Drain Kontakt zugänglich ist, elektrisch moduliert werden kann. Je nach

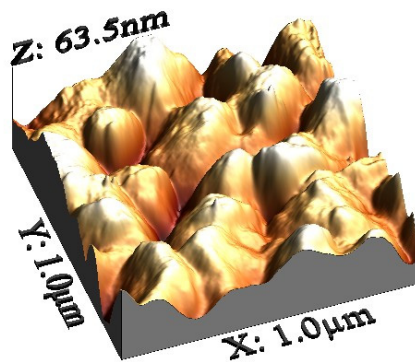


Abbildung 48: Das AFM-Bild eines Pentacene Dünnsfilms, gewachsen auf Parylene-N.

angelegter Spannungsdifferenz zwischen Gate und dem Source/Drain Kontakt kann die Breite der Modulationszone Δw und damit n_{2D} variiert werden. Das Bauteil hat einen Durchmesser von 5 mm, was deutlich größer als der Durchmesser des THz-Strahls ist.

Zusätzlich ist eine elektrische Charakterisierung desselben Bauteils möglich. Hierzu sind die Metallkontakte auf dem Pentacene durch einen dünnen Spalt von 50 μm voneinander getrennt (siehe Abbildung 49 (c)). Dadurch stellt diese Struktur einen FET dar, dessen elektrische Eigenschaften Rückschlüsse auf den Ladungsträ-

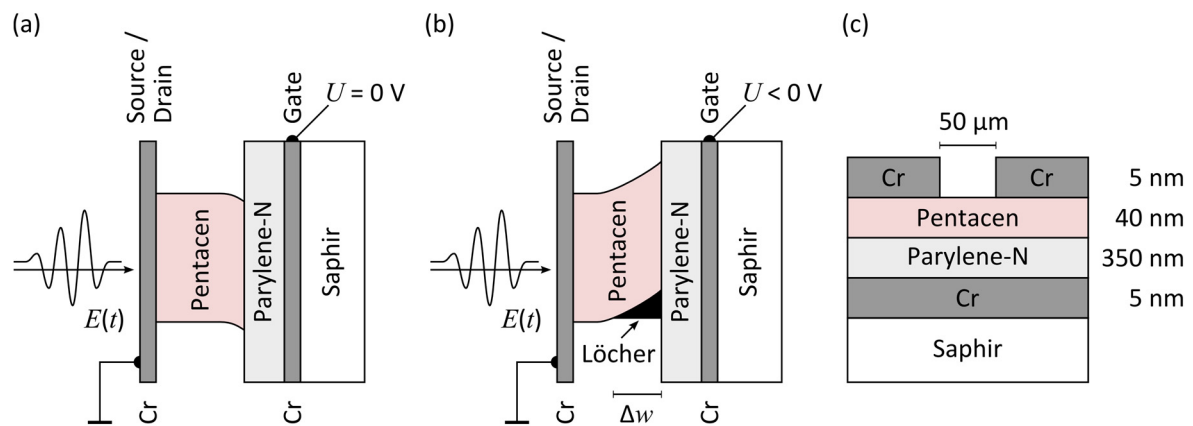


Abbildung 49: Aufbau der Pentacene-Probe zur THz-EMS. (a und b) Das elektrische Feld eines auf die Probe treffenden THz-Pulses ist gezeigt. Im Bereich des Pentacene ist schematisch der Verlauf von Leitungs- und Valenzbandkante dargestellt. (a) Die Probe befindet sich im Gleichgewicht. (b) Eine negative Spannung am Gate-Kontakt führt zur Akkumulation von Löchern in einer Schicht der Dicke $\Delta w \approx 1 \text{ nm}$. (c) Skizze der Probe mit Angabe der jeweiligen Schichtdicken. Eine Lücke von 50 μm unterteilt die oben liegende Cr-Schicht, sodass das Bauteil einen FET darstellt.

gertransport im Pentacen erlauben. Die Ergebnisse der elektrischen und spektroskopischen Untersuchungen können somit am selben Bauteil durchgeführt und miteinander verglichen werden.

An dieser Stelle sei noch einmal erwähnt, dass alle Schichten der Struktur zu Absorption und Dispersion des transmittierten THz-Pulses führen. Da bei einer differentiellen Messung jedoch die Dicke Δw des Ladungsträgerplasmas moduliert wird, tragen nur die Ladungsträger in dieser Zone zum differentiellen THz-Signal ΔE bei [55].

7.2 Grundcharakterisierung

Um einen Vergleichswert für die spätere THz-Charakterisierung zu erhalten, wird die Probe zunächst elektrisch charakterisiert. Strom-Spannungs-Messungen zeigen, dass Leckströme durch den Isolator bei einer Akkumulation von Löchern mit einer Flächenladungsträgerdichte von $1.9 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ vernachlässigt werden können. Messungen des Source-Drain-Stroms in Abhängigkeit der Gate-Spannung ergeben eine Mobilität der Löcher von $7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert liegt deutlich unter bisherigen Rekordwerten und resultiert hauptsächlich aus der enormen Dichte an Korngrenzen im Pentacen-Film.

7.3 Terahertz-Charakterisierung

Ziel der THz-Charakterisierung ist die Ermittlung der materialinhärenten Transportparameter von Löchern in Pentacen. Da die THz-Messungen nur marginal durch Korngrenzen beeinflusst werden, ist hier eine wesentlich höhere Mobilität als bei der elektrischen Charakterisierung zu erwarten. Während der THz-Messung wird die Probe mit den Spannungen 0 V und -52 V moduliert. Die Ladeströme werden während der Schaltvorgänge zeitaufgelöst aufgezeichnet. So kann aus dem zeitintegrierten Strom und der Fläche der Probe die Flächenladungsträgerdichte n_{2D} der injizierten Löcher mit einer Genauigkeit von 0.1 % bestimmt werden.

Die Injektion von Löchern mit einer Dichte von $n_{2D} = 1.9 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ reduziert die Transmission der THz-Strahlung, wie in Abbildung 50 dargestellt ist. Unter der Annahme, dass Drude-Transport in einer homogenen Schicht vorliegt, ist die differentielle Änderung des THz-Signals gegeben durch (siehe Abschnitt 2.6.5):

$$\frac{\Delta E(\omega)}{E_a(\omega)} = -\frac{Z_0}{2\sqrt{\epsilon_r}} \Delta\sigma_{2D} , \quad (46)$$

wobei $\sigma_{2D} = n_{2D}e\mu_h$ die Flächenleitfähigkeit, Z_0 die Vakuumimpedanz und $\epsilon_r \approx 3$ die relative Permittivität von Pentacen sind [172].

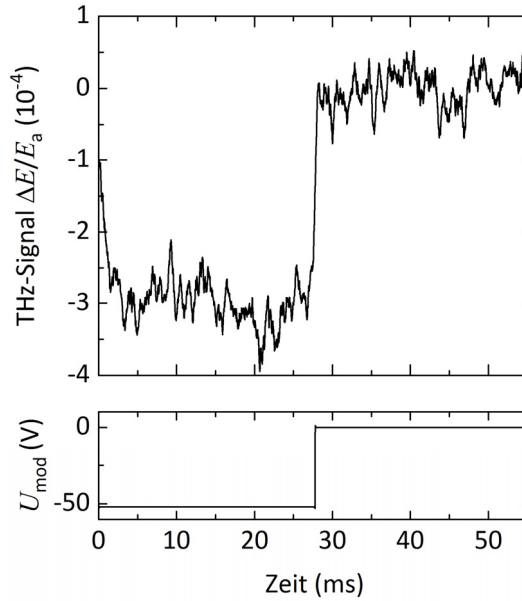


Abbildung 50: Relative Änderung der THz-Transmission, wenn die Modulationsspannung mit einer Frequenz von 18 Hz von $U_1 = 0 \text{ V}$ auf $U_2 = -52 \text{ V}$ geändert wird.

Aus der Amplitude der Modulation und der Flächenladungsträgerdichte wird eine Mobilität von $\mu_{AC} = 9.06 \pm 0.05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgeleitet. Diese Mobilität übersteigt die DC-Mobilität, welche mittels FET-Charakterisierung ermittelt wurde, um 3 Größenordnungen. Dies zeigt bereits, dass die THz-Charakterisierung auch bei organischen Halbleitern Mobilitäten liefert, die nicht vom Ladungsträgertransport über Korngrenzen hinweg dominiert sind.

Bisher wurde die Probe moduliert und der zeitliche Verlauf des THz-Signals $\Delta E / E_a$ dabei nur am Maximum des THz-Pulses (vertikale Linie in Abbildung 51) betrachtet. Doch erst die Erfassung der gesamten THz-Transiente macht den spektralen Verlauf zugänglich, welcher benötigt wird, um die Transportmodelle eingehender zu

überprüfen. Bereits die Betrachtung in der Zeitdomäne (siehe Abbildung 51) deutet darauf hin, dass das erwähnte Drude-Modell den Ladungsträgertransport in der Akkumulationsschicht im Pentacen nicht vollständig beschreibt. Das THz-Signal scheint dem anregenden Puls voraus zu laufen. Solch ein Verhalten wurde auch bei GaN beobachtet (siehe Abschnitt 6.4) und ist mit dem klassischen Drude-Modell nicht vereinbar.

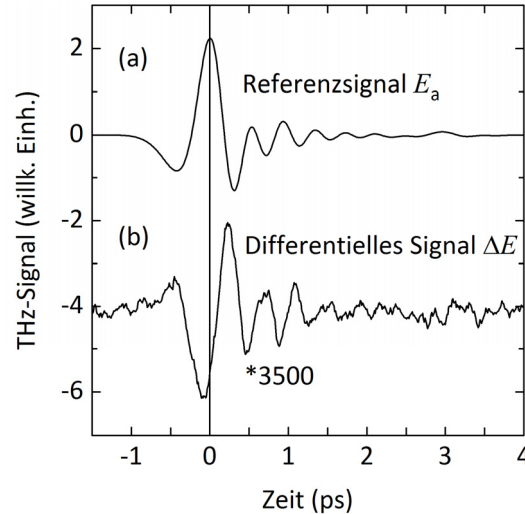


Abbildung 51: (a) Zeitau aufgelöstes THz-Signal E_a nach Transmission durch die Probe. (b) Differenzielles Signal ΔE , aufgenommen im Akkumulationsmodus.

Besonders deutlich wird die Abweichung vom Drude-Modell in der spektralen Darstellung des THz-Signals (siehe Abbildung 52). Für den Realteil von $\Delta E / E_a$ wird nach dem Drude-Modell ein nahezu konstanter Wert erwartet (gestrichelte Linie). Die experimentellen Daten (Punkte) weichen jedoch stark davon ab. Für den Imaginärteil ist die Abweichung der experimentellen Daten vom Drude-Modell noch deutlicher. Während das Drude-Modell positive Werte liefert (gestrichelte Linie), sind die experimentellen Daten (Punkte) negativ.⁹

Die drastischen Abweichungen vom Drude-Modell erfordern zwei Erweiterungen, um die Messung zu interpretieren. Die erste Erweiterung berücksichtigt die Grundlagen der Ausbreitung elektrischer Felder durch die Akkumulationsschicht. Hier ist die injizierte Ladungsträgerdichte enorm. In Medien mit solch hoher Leitfähigkeit

⁹ Zur Berechnung des Drude-Modells wurden hier eine Streuzeit von $\tau = 4.1$ fs und eine effektive Masse von $m_h^* = 0.8 m_e$ verwendet, was die oben ermittelte Mobilität von $\mu = e\tau / m_h^* = 9.06 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ergibt.

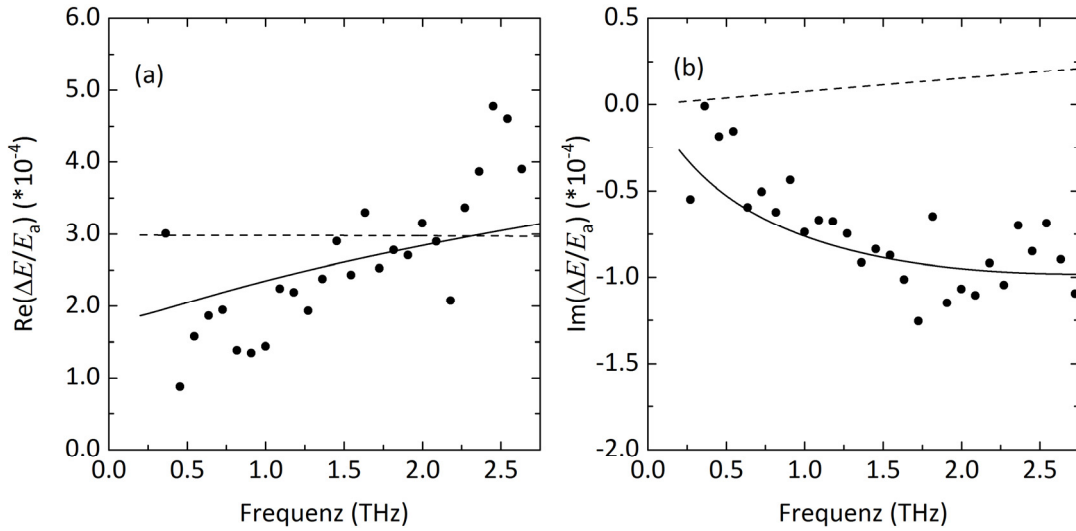


Abbildung 52: Spektrum des relativen differentiellen Modulationssignals $\Delta E / E_a$: (a) Realteil und (b) Imaginärteil. Experimentelle Daten sind durch Punkte dargestellt. Die berechneten Daten sind Anpassungen auf Basis des Drude-Modells (gestrichelte Linien) und des Bruggeman-Modells (durchgezogene Linien).

muss der Beitrag der Ladungsträger im Drude-Modell (siehe Gleichung (46)) berücksichtigt werden [102]. Hierbei wird die Hintergrundpermittivität ϵ_r ersetzt durch $\epsilon(\omega) = \epsilon_r + i\sigma_{3D}(\omega) / (\epsilon_0\omega)$ mit der Volumenleitfähigkeit σ_{3D} . Die zweite Erweiterung berücksichtigt die morphologischen Eigenschaften des Pentacen-Dünnschicht. Der Dünnschicht besteht aus vielen einzelnen Körnern mit Durchmessern von etwa 150 nm (siehe Abbildung 48). Die Akkumulationsschicht besteht also aus leitenden und isolierenden Bereichen. Wie auch schon bei dem Material Galliumnitrid (siehe Abschnitt 6.4), erscheint die Beschreibung durch das Bruggeman-Modell angebracht, um die Beiträge der leitenden und isolierenden Phasen zu berücksichtigen (siehe Abschnitt 2.5.5).

Die durchgezogenen Linien in Abbildung 52 zeigen eine Modellrechnung mit einem Anteil der leitenden Phase von $f_1 = 0.575$ und einer Drude-Streuzzeit von $\tau = 9.5 \pm 2$ fs. Die Akkumulationsschicht wird mit einer Ladungsträgerdichte von $n_{3D} = 2.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und einer Dicke von $\Delta w = 1.5$ nm [173–175] beschrieben. Solch eine Dicke ist in organischen Halbleitern typisch. Die Ladungsträgerdichte in der Akkumulationsschicht und deren Dicke sind allerdings keine freien Parameter. Das Produkt $n_{3D} \Delta w f_1$ muss nämlich der gemessenen injizierten Ladungsträgerdichte n_{2D} entsprechen. Unter Berücksichtigung der eben genannten Parameter ist die Mobilität innerhalb der Körner $\mu = e\tau / m_h^* \approx 21 \pm 3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Die ermittelte Mobilität von $21 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ übersteigt die meisten Werte, welche für Pentacen-Dünnschichten veröffentlicht wurden. Bisherige Rekordwerte sind $5.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für einen Dünnschicht und $35 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für einen Pentacen Einkristall. Solch hohe Mobilitäten werden häufig mit hochreinem Pentacen erreicht und der so genannten Dünnschichtphase, welche sich an der Grenzfläche zu einem Isolator ausbilden kann, zugeschrieben [176,177]. Im Gegensatz dazu wurde die hier untersuchte Probe aus gewöhnlichem Pentacen hergestellt. Auch wurden keine Anstrengungen unternommen, eine hoch leitfähige Dünnschichtphase zu erzeugen. Daher lässt die AC-Mobilität vermuten, dass die Körnigkeit des Pentacen der limitierende Faktor für zukünftige Anwendungen in Dünnschichttransistoren ist.

Die effektive Masse der Ladungsträger ist wohl der am schwierigsten zu ermittelnde Transportparameter. Viele Techniken, wie die Zyklotron-Resonanz-Spektroskopie, scheitern an der Streuzeit, welche bei organischen Halbleitern häufig im fs-Bereich liegt [178–181]. Eine Obergrenze für die effektive Masse der Löcher in Pentacen kann allerdings aus den oben beschriebenen Berechnungen abgeleitet werden. Wird das Drude-Modell verwendet, ist die Leitfähigkeit $\sigma_{2D} \sim n_{2D} / m_h^*$. Obwohl einige der injizierten Ladungsträger in Fallen gefangen sein können, ist mit der injizierten Ladungsträgerdichte n_{2D} eine obere Grenze für die Ladungsträgerdichte gegeben, welche zum THz-Signal beiträgt. Die Messung des Ladestroms bei Modulation der Probe erlaubt die Ermittlung von n_{2D} mit hoher Präzision. Wird dieser Wert in den Modellrechnungen verwendet, ergibt sich für die effektive Masse der Löcher $m_h^* = 0.80 \pm 0.20 m_e$. Dieser Wert stimmt mit einer kürzlich durchgeführten ARPES-Studie überein, die einen Wert von $m_h^* = 0.9 \pm 0.1 m_e$ ergab [182].

7.4 Zusammenfassung

Bisher wurde der Ladungsträgertransport von Löchern in polykristallinen Dünnschichten und Einkristallen aus Pentacen mit klassischen DC-Methoden untersucht. Die dabei gemessenen Mobilitäten in Dünnschichten sind teilweise um einige Größenordnungen kleiner als in Einkristallen. Durch optimierte Herstellungsprozesse der Dünnschichten aus hochreinem Pentacen auf speziellen Substraten können Mobilitäten von bis zu $5.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erreicht werden. Dies bleibt allerdings immer noch deutlich hinter den Werten von Einkristallen um $35 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zurück. Bei den hier vorgestellten THz-Experimenten wird mit $21 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ die bislang höchste Mobilität in

einem Pentacen-Dünnsfilm gemessen. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass diese Leitfähigkeit den Ladungsträgertransport innerhalb der einzelnen Pentacen-Körner charakterisiert. In diesem Punkt besteht ein entscheidender Unterschied zum makroskopischen Ladungsträgertransport über mehrere Körner hinweg, wie er mit den Standardmethoden der elektrischen Halbleitercharakterisierung erfasst wird. Die Diskrepanz zum Rekordwert von $35 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in Einkristallen ist vermutlich damit zu erklären, dass der Dünnsfilm ohne weitere Aufreinigung aus handelsüblichem Pentacen hergestellt wurde. Auch wurde nicht darauf geachtet, welches Polymorph sich bei dem Herstellungsprozess ausbildet.

Der Wert effektiver Massen in organischen Halbleitern ist seit einigen Jahren Gegenstand intensiver Diskussionen, da die übliche Bestimmung mittels Zyklotron-Resonanz-Messung aufgrund der geringen Streuzeiten nicht möglich ist. Für Löcher in Pentacen wurden Werte mit einer großen Bandbreite von $0.20 m_e$ bis $3.92 m_e$ publiziert [166,183,184]. Mit den hier vorgestellten Messungen kann eine Obergrenze der effektiven Masse von Löchern in Pentacen von $m_h^* = 0.80 \pm 0.20 m_e$ angegeben werden. Dies stimmt gut mit dem Ergebnis einer jüngeren ARPES-Studie überein [182]. Des Weiteren ist auch die Streuzeit der Löcher als weiterer Transportparameter zugänglich und wird zu $\tau = 9.5 \pm 2 \text{ fs}$ bestimmt. Dieser Wert hängt selbstverständlich von extrinsischen Parametern ab. So ist davon auszugehen, dass mit Dünnsfilmen besserer Reinheit deutlich größere Streuzeiten erreicht werden können.

Mit der neuen Technik der THz-EMS ist es also auch bei organischen polykristallinen Halbleiterdünnsfilmen möglich, einen quantitativen Einblick in die zugrunde liegenden Transportmechanismen und -parameter zu erhalten.

8 Hochfrequenzleitfähigkeit von Didodecyl-Benzothieno-Benzothiophene

Im vorhergehenden Kapitel wird am Beispiel von Pentacen gezeigt, dass die Technik der THz-EMS erfolgreich an organischen Halbleitern angewendet werden kann. In diesem Kapitel werden die Mechanismen des Ladungsträgertransportes in organischen Halbleitern eingehender untersucht.

Die fundamentalen Eigenschaften, welche die Mobilität in organischen Halbleitern limitieren, sind noch nicht vollständig verstanden (siehe Abschnitt 2.5.2). Ein begrenzender Faktor ist die statische Unordnung. Sie resultiert aus den schwachen van-der-Waals-Bindungen zwischen den Molekülen, deren Bindungsstärke deutlich kleiner ist als die kovalent gebundener Materialien. Daher kommt es bei Molekülkristallen wesentlich leichter zu Gitterdefekten, was sich auch auf die Leitfähigkeit auswirkt. Aber selbst in nahezu defektfreien molekularen Kristallen sind Gitterschwingungen eine Quelle dynamischer Unordnung. Um den Einfluss dieser Unordnung auf den Ladungsträgertransport zu beschreiben, wurde das Modell des „transient localization scenario“ entwickelt [185]. Hier reduzieren Gitterschwingungen die Transferintegrale für den Ladungsträgertransport zu benachbarten Molekülen. Theoretische Arbeiten haben gezeigt, dass hiermit eine Lokalisierung des Ladungsträgers über wenige Einheitszellen einhergeht. Somit unterdrückt dieser Mechanismus den Transport bereits auf der Nanoskala. Auf Grundlage dieser Überlegungen wurden organische Halbleiter entwickelt, deren Moleküle lange Seitenarme haben. Dies soll das Gitter versteifen und somit die Lokalisierung der Ladungsträger verringern.

Ein Halbleiter der optimiert ist, eine Lokalisierung der Ladungsträger zu unterdrücken, ist Didodecyl[1]benzothieno[3,2-b][1]-benzothiophene (C_{12} -BTBT- C_{12}). Ähnlich wie bei Pentacen bestehen die Moleküle im Zentrum aus mehreren Benzol-Ringen (siehe Abbildung 53). Die Funktion der Alkylketten liegt darin, die Schwingungen des Moleküllkerns zu unterdrücken. Zusätzlich sollen die Thiolgruppen eine vergrößerte

Überlappung der Orbitale zum benachbarten Molekül sicherstellen.¹⁰ Das C₁₂-BTBT-C₁₂ Molekül kann in verschiedenen Konfigurationen vorliegen. Untersuchungen anderer Gruppen haben gezeigt, dass das 2,7-Isomer die höchsten Mobilitäten erwarten lässt [186].

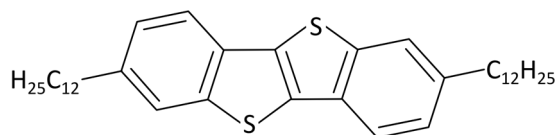


Abbildung 53: Das 2,7-Isomer eines C₁₂-BTBT-C₁₂-Moleküls. Die langen Seitenarme sind in abgekürzter Form dargestellt.

Wesentliches Ergebnis ist, dass Bandtransport die Leitfähigkeit bei Ladungsträgerdichten, wie sie im leitenden Kanal von FETs üblich sind, dominiert. Daher wird zur Beschreibung des Ladungsträgertransportes ein anderes Modell als das gebräuchliche Einzelteilchen-Bild des „transient localization scenario“ benötigt. Es genügt nicht, den Ladungsträgertransport ausschließlich durch Transferintegrale zwischen benachbarten Molekülen zu beschreiben.

8.1 Probenherstellung

Das C₁₂-BTBT-C₁₂ wurde von Herrn Dr. Schweicher (Université Libre de Bruxelles) nach dem Prozess von Ebata et al. [187] synthetisiert und lag der Gruppe in Pulverform vor. Zur Herstellung der Dünnschichten wird das Pulver mittels PVD (siehe Abschnitt 4.1) auf eine Isolatorschicht aus Parylene-N (siehe Abschnitt 4.2) aufgedampft. Dabei werden zunächst Verunreinigungen von der Oberfläche des Isolators desorbiert, indem die Substrate im Hochvakuum für 90 min auf 90 °C aufgeheizt werden. Das C₁₂-BTBT-C₁₂-Pulver wird mittels einer Knudsen-Zelle verdampft und zunächst bei einer Temperatur von etwa 140 °C und einem Druck von etwa $1.3 \cdot 10^{-6}$ mbar gereinigt. Bei etwa 200 °C sublimiert das C₁₂-BTBT-C₁₂ und wird bei

¹⁰ Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit Pentacen wäre ein Pentacen-Molekül mit langen Seitenarmen besser geeignet gewesen. Leider stand solch ein Material nicht zur Verfügung.

einem Druck von maximal $2 \cdot 10^{-6}$ mbar auf den 25 °C warmen Substraten abgeschieden. Bei einer Abscheiderate von etwa 0.2 Å s^{-1} werden Dünnschichten mit einer nominellen Schichtdicke zwischen 25 nm und 50 nm hergestellt.

Die SEM-Aufnahmen in Abbildung 54 zeigen eine lückenlose Bedeckung des Isolators durch das C_{12} -BTBT- C_{12} . Dies deutet an, dass die ersten Monolagen des C_{12} -BTBT- C_{12} während des Aufdampfvorgangs homogen abgeschieden werden. Die planaren Kristalle haben einen mittleren Durchmesser von etwa 250 nm. Einige Kristalle sind allerdings senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichtet. Eine gleichartige Morphologie wurde an Dünnschichten aus dem ähnlichen Material C_{10} -DNTT- C_{10} beobachtet [188]. Der Flächenanteil der senkrecht stehenden Kristalle in den untersuchten Proben ist allerdings gering und kann vernachlässigt werden.

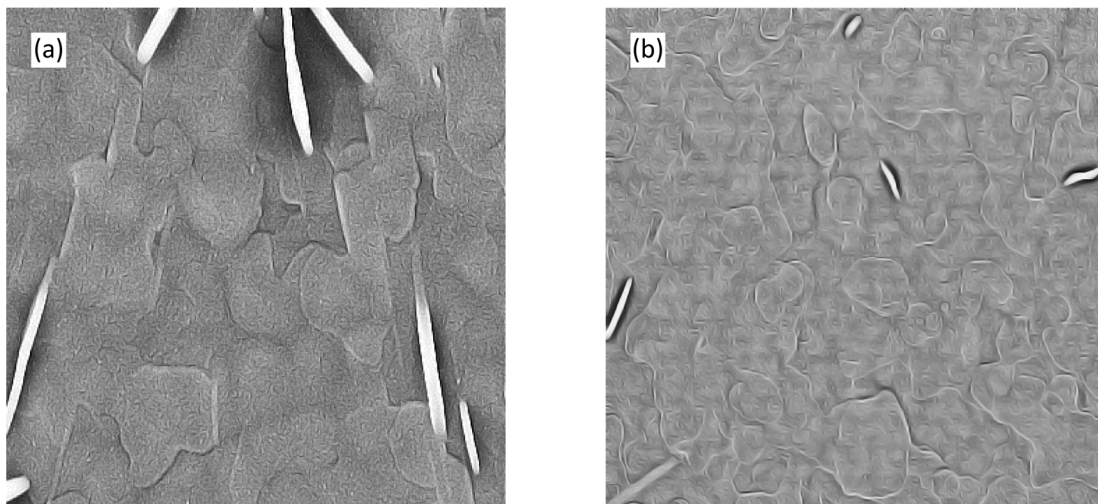


Abbildung 54: (a) Die SEM-Aufnahme eines 25 nm dicken Films aus C_{12} -BTBT- C_{12} auf Parylene-N. (b) Das Bild eines 40 nm dicken Films. Die Bilder zeigen einen Bereich von $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$. Die Korngrenzen wurden durch numerische Fourier-Filterung hervorgehoben.

Die röntgendiffraktometrischen (englisch: X-ray diffraction, XRD) Daten in Abbildung 55 indizieren eine Gitterzelle, wie sie in Abbildung 56 dargestellt ist. Die ermittelten Gitterkonstanten sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Gruppen [186,189]. Wesentlich ist, dass die ab-Ebene der Nanokristalle parallel zur Probenoberfläche ausgerichtet ist. Daher geben die THz-Messungen die Eigenschaften des Ladungsträgertransportes in dieser Ebene wieder. Entlang der c-Achse wird eine wesentlich geringere Mobilität erwartet, da die molekularen Orbitale hier kaum überlappen.

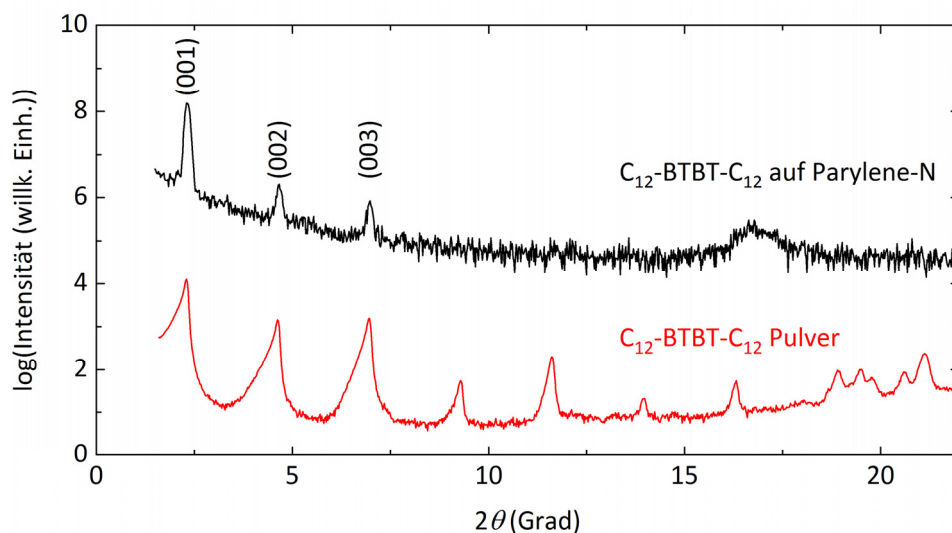


Abbildung 55: Vergleich von Röntgendiffraktogrammen. (Schwarz) Der $\text{C}_{12}\text{-BTBT-C}_{12}$ -Dünnschicht wurde auf einem Saphir-Substrat, welches mit 500 nm Parylene-N beschichtet ist, abgeschieden. (Rot) Auch ist die Referenzmessung an $\text{C}_{12}\text{-BTBT-C}_{12}$ -Pulver dargestellt.

Die mittels XRD untersuchten Proben sind äquivalent zu denen, die mittels THz-EMS untersucht werden.

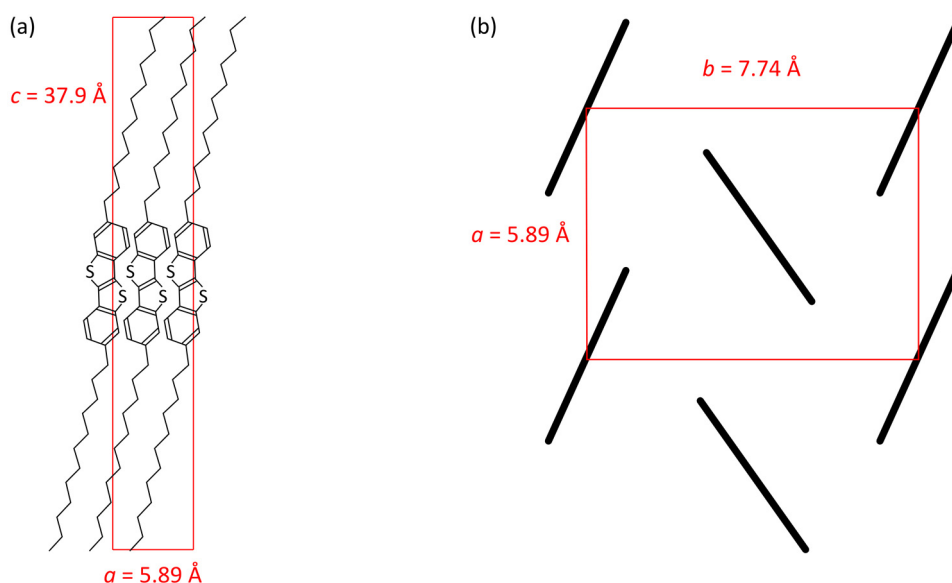


Abbildung 56: (a) und (b) Zwei Ansichten der Gitterzelle von $\text{C}_{12}\text{-BTBT-C}_{12}$. Die Elementarzelle ist durch die roten Linien angedeutet. Die Gitterkonstanten sind $a = 5.89 \text{ \AA}$, $b = 7.74 \text{ \AA}$ und $c = 37.9 \text{ \AA}$.

Um die Ladungsträger in der $\text{C}_{12}\text{-BTBT-C}_{12}$ -Schicht zu spektroskopieren, wird die Technik der Elektromodulation eingesetzt (siehe Abschnitt 2.4). Mit ihr lässt sich

über eine Modulationsspannung die Dichte der injizierten Ladungsträger n_{2D} kontrollieren. Dies erfordert Bauelemente, deren Struktur in Abbildung 57 gezeigt ist. Wichtige elektrische Eigenschaft der Struktur ist, dass das Ladungsträgerplasma, welches über den Kontakt am Halbleiter zugänglich ist, moduliert werden kann. Je nach Modulationsspannung kann die Breite der Modulationszone Δw und damit die Ladungsträgerdichte n_{2D} variiert werden. Das Bauteil hat einen Durchmesser von 5 mm, was deutlich größer als der Durchmesser des THz-Strahls ist.

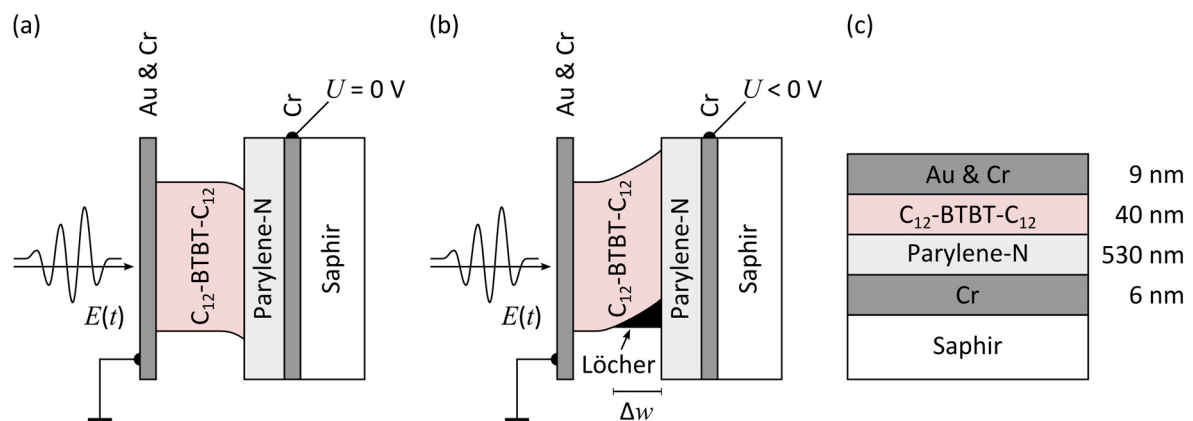


Abbildung 57: Aufbau der C₁₂-BTBT-C₁₂-Probe zur THz-EMS. (a und b) Das elektrische Feld eines auf die Probe treffenden THz-Pulses ist gezeigt. Im Bereich des C₁₂-BTBT-C₁₂ ist schematisch der Verlauf von Leitungs- und Valenzbandkante dargestellt. (a) Die Probe befindet sich im Gleichgewicht. (b) Eine negative Spannung am Gate-Kontakt führt zur Akkumulation von Löchern in einer Schicht der Dicke $\Delta w \approx 1$ nm. (c) Skizze der Probe mit Angabe der jeweiligen Schichtdicken.

8.2 Terahertz-Charakterisierung

Primäres Ziel der THz-Charakterisierung ist die Ermittlung der materialinhärenten Transportparameter von Löchern in C₁₂-BTBT-C₁₂. Darüber hinaus geben die Messungen auch einen Einblick in die feldinduzierte Degradation der Strukturen.

Die Injektion von Ladungsträgern erhöht die Flächenleitfähigkeit σ_{2D} innerhalb der Akkumulationsschicht und reduziert daher die Transmission von THz-Strahlung. Zunächst wird die Änderung der Transmission am Maximum des THz-Pulses betrachtet. Abbildung 58 zeigt die Entwicklung der relativen differentiellen Transmission in

Abhängigkeit der angelegten Spannung.¹¹ Die Transmission ist nur dann geringer, wenn eine negative Spannung am Gate anliegt und Löcher in das C₁₂-BTBT-C₁₂ injiziert werden. Im Gegensatz dazu ist die Transmission bei positiven Spannungen nicht reduziert, was eine signifikante Leitfähigkeit von Elektronen ausschließt. Dies liegt daran, dass entweder keine Elektronen in den Halbleiter injiziert werden oder deren Mobilität sehr niedrig ist.

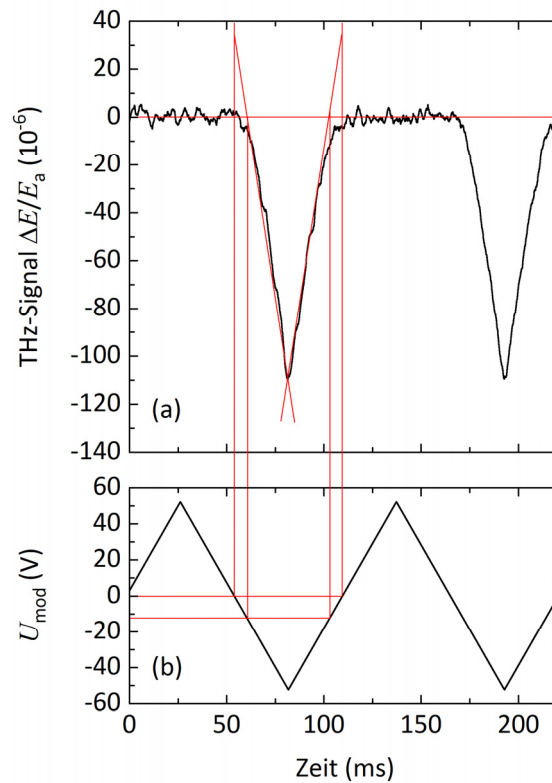


Abbildung 58: (a) Entwicklung der relativen differentiellen Transmission $\Delta E / E_a$ durch die Probe bei (b) Modulation mit der Spannung $U_{\text{mod}}(t)$. Die roten Linien illustrieren, wie die Grenzspannung $U_{\text{th}} = -12$ V ermittelt wird, ab der mobile Ladungsträger detektiert werden.

Die Daten in Abbildung 58 zeigen eine lineare Abhängigkeit des THz-Signals $\Delta E / E_a$ von der angelegten Spannung. Alle Flanken haben dabei den gleichen Absolutwert

¹¹ Diese Messung entspricht der an Pentacen, welche in Abbildung 50 gezeigt ist. Allerdings wird statt des rechteckigen Modulationssignals ein dreieckiges verwendet. Diese Modifikation wurde bei C₁₂-BTBT-C₁₂ erstmals durch eine signifikante Verbesserung der Sensitivität des Spektrometers möglich.

der Steigung. Dies ist ein Zeichen dafür, dass Energiebarrieren die Injektion von Löchern vom Au/Cr-Kontakt in das C_{12} -BTBT- C_{12} nicht wesentlich beeinträchtigen: Beide Effekte, die Schottky-Richardson Emission und Tunnelbarrieren, würden einen exponentiellen Verlauf erwarten lassen, wie es von Schottky-Barrieren und Tunnel-dioden bekannt ist [27]. Des Weiteren ist an den Messwerten zu erkennen, dass die Injektion der Löcher erst ab einer Schwellspannung U_{th} beginnt. Die in Abbildung 58 gezeigte Extrapolation des linearen Zusammenhangs deutet darauf hin, dass ein Teil der injizierten Löcher nicht mobil ist. Die tatsächliche Dichte mobiler Löcher ist um etwa 25 % geringer, als aufgrund der Kapazität der Probe zu erwarten wäre. Für die meisten der hier gezeigten Experimente ergibt sich somit eine Dichte mobiler Ladungsträger n_{2D} von etwa 10^{12} cm^{-2} .

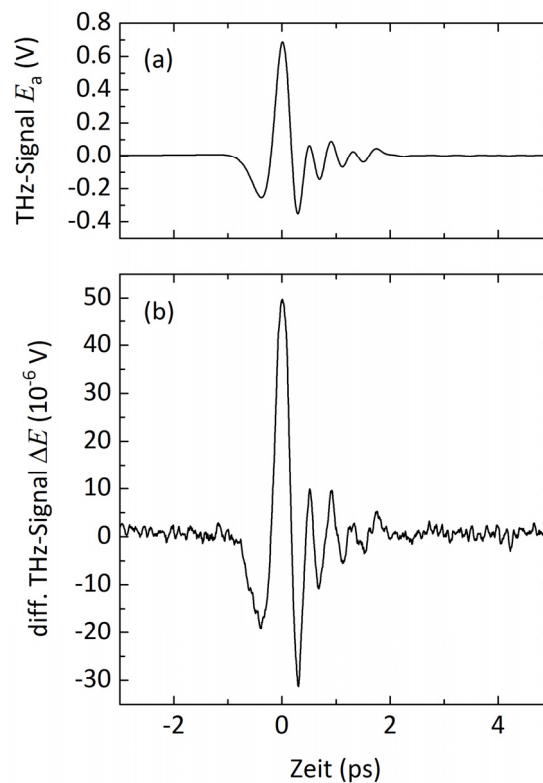


Abbildung 59: (a) Transiente eines THz-Pulses nach Transmission durch die Probe. (b) Differenzielles THz-Signal bei Modulation der Probe mit einer Rechteckspannung U_{mod} von -50 V und +20 V.

Fundamentale Transportparameter, wie die Mobilität μ und die Leitfähigkeit σ der injizierten Ladungsträger, werden durch die Analyse der THz-Messungen zugänglich. Bemerkenswert ist, dass die Extraktion der Transportparameter aus den Messdaten

lediglich die statische Permittivität des Halbleiters ϵ_r und die Dichte mobiler Ladungsträger n_{2D} voraussetzt. Andere Parameter, wie Kontaktwiderstände und die elektrischen Eigenschaften der Kontaktmaterialien beeinflussen die Analyse nicht (siehe Abbildung 31). Dies unterscheidet die THz-EMS von Mikrowellentechniken [190,191] und der gewöhnlichen Charakterisierung von FETs [33].

Abbildung 59 zeigt die Transienten des transmittierten THz-Pulses $E_a(t)$ und des differentiellen Signals $\Delta E(t)$. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit der Löcher ist das differentielle Signal $\Delta E(t)$ vier Größenordnungen kleiner als das treibende THz-Feld $E_a(t)$. Des Weiteren ist kein nennenswerter Phasenunterschied der Transienten zu erkennen. Dies lässt auf eine breite spektrale Reaktion der injizierten Löcher aufgrund geringer Streuzeiten schließen.

Aus der Fourier-Transformation der THz-Signale in der Zeitdomäne wird das relative differentielle THz-Signal $\Delta E(\omega)/E_a(\omega)$ gewonnen, wie in Abbildung 60 dargestellt.

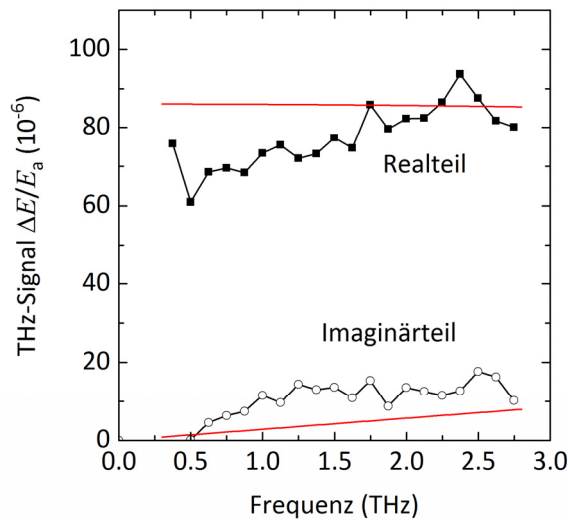


Abbildung 60: Real- und Imaginärteil des relativen differentiellen THz-Signals $\Delta E / E_a$ in Abhängigkeit von der Frequenz. Die Linien mit den Symbolen stellen experimentelle Daten dar. Die roten Linien zeigen Ergebnisse von Modellrechnungen basierend auf den Werten $\tau = 5.3$ fs und $m_h^* = 2 m_e$.

Diese Messwerte werden mit Berechnungen verglichen, die aus dem Drude-Modell für die Leitfähigkeit der injizierten Löcher resultieren:

$$\sigma(\omega) = \frac{n_{3D} e^2 \tau}{m_h^*} \cdot \frac{1 + i\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (47)$$

wobei m_h^* die effektive Masse der injizierten Löcher, n_{3D} deren Dichte und τ die Drude-Streuzzeit sind. Unter Berücksichtigung der Generationskonfiguration der Probe (siehe Abschnitt 2.6.5) ergibt sich für das relative differentielle THz-Signal:

$$\frac{\Delta E(\omega)}{E_a(\omega)} = \frac{4k_1k_2e^{i(k_1-k_2)\Delta w}}{(k_1+k_2)^2 - (k_1-k_2)^2 \cdot e^{2ik_2\Delta w}} - 1. \quad (48)$$

Zur Berechnung wurde eine Dichte mobiler Löcher von $n_{\text{mob}} = 0.92 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und eine Hintergrundpermittivität von $\epsilon_r = 3.5$ angenommen [192]. In einem homogenen Drude-Gas skaliert das THz-Signal $\Delta E / E_a$ in guter Näherung linear mit τ / m_h^* , wenn die Dicke der modulierten Schicht Δw , also der Akkumulationsschicht, viel kleiner als $1/k$ ist. Dies macht es schwierig, τ und m_h^* zu ermitteln. Die Analyse ergab $\tau = 5.3 \text{ fs}$ und $m_h^* = 2 m_e$, aber beide Werte haben Fehler von etwa 50 %. Die Mobilität hingegen kann mit $\mu = 9.3 \pm 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ deutlich präziser angegeben werden. Erweiterte Modelle, wie das Bruggeman-Modell, ergaben sinnvolle Ergebnisse nur unter der Annahme eines Füllfaktors nahe Eins. Bei diesem Füllfaktor konvergieren die Berechnungen gegen jene eines homogenen Drude-Gases. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der Beobachtung einer lückenlosen Bedeckung des Isolators mit C₁₂-BTBT-C₁₂ (siehe Abbildung 54).

Die AC-Mobilität von $\mu = 9.3 \pm 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ resultiert aus Bandtransport. Bei geringeren Frequenzen konvergiert die in Gleichung (47) gegebene Leitfähigkeit gegen die DC-Leitfähigkeit $\sigma_{\text{DC}} = n_{3D}e\mu_{\text{DC}}$. Da, wie in anderen organischen Halbleitern auch, die Streuzeiten klein sind, gilt $\omega\tau \ll 1$. Deshalb ist die AC-Mobilität direkt mit der DC-Mobilität vergleichbar, wie sie mit der Charakterisierung von FETs ermittelt werden kann. Hier wurde eine gute Übereinstimmung mit der DC-Mobilität von $\mu \approx 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gefunden, welche von Uemura et al. an orientierten C₈-BTBT-C₈ Einkristallen gemessen wurde [193]. Andererseits wurde in Mikrowellenstudien an C₁₂-BTBT-C₁₂ von Mobilitäten berichtet, die die oben gemessenen Werte um mehr als eine Größenordnung übersteigen [186]. Allerdings werden diese Daten kontrovers diskutiert [78].

Die kurze Dauer der THz-Pulse ermöglicht einen Blick auf den Ladungsträgertransfer auf einer intramolekularen Skala. Um die Driftbewegung der Ladungsträger zu verstehen ist es notwendig, die Diffusion, die Abschirmung elektrischer Felder durch

Ladungsträger und das kollektive Verhalten des Ladungsträgergases zu berücksichtigen. Die Auslenkung der Ladungsträger während der halben Periodendauer eines THz-Pulses beträgt

$$l \approx \mu E / (2\pi \nu) \approx 0.43 \text{ nm} , \quad (49)$$

wenn $E \approx 30 \text{ kV cm}^{-1}$ die maximale Feldstärke des THz-Pulses ist. Diese Auslenkung ist kleiner als die Gitterzelle von $\text{C}_{12}\text{-BTBT-C}_{12}$, was jedoch nicht bedeutet, dass die Ladungsträger auf ihren jeweiligen Molekülen bleiben. Im selben Zeitintervall führt die thermisch aktivierte, zufällige Bewegung der Löcher zu einer Diffusion von

$$\langle l \rangle = \sqrt{2\Delta t D} = \sqrt{2\Delta t \mu k_B T / e} \approx 5 \text{ nm} . \quad (50)$$

Daher ist die Driftbewegung während des THz-Pulses von einem viel stärkeren Diffusionsprozess überlagert (siehe Abbildung 61). Die Driftbewegung sollte folglich als eine Verschiebung der gesamten Ladungsträgerwolke verstanden werden.

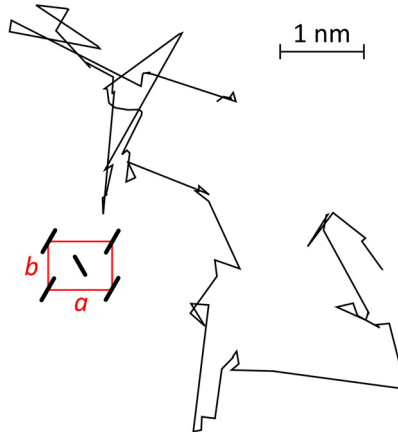


Abbildung 61: (Linie) Simulation der zufälligen Bewegung eines Loches unter Berücksichtigung der experimentell ermittelten Mobilität von $\mu = 9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Das simulierte Zeitintervall von 500 fs entspricht den intermolekularen Oszillationsfrequenzen, die polaronische Effekte verursachen. (Einfügung) Maßstäbliche Darstellung der Einheitszelle von $\text{C}_{12}\text{-BTBT-C}_{12}$ in a-b-Ebene.

Des Weiteren werden elektrische Felder innerhalb der Akkumulationsschicht aufgrund der hohen Ladungsträgerdichte effizient abgeschirmt. Im Modell der Debye-Abschirmung ändert eine Wolke mobiler Ladungsträger das Coulomb-Potential einer einzelnen Ladung von

$$\phi(l) = \frac{-e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 l} \quad \text{zu} \quad \phi_s(l) = \frac{-e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 l} e^{-l/L_D} . \quad (51)$$

Als Näherung sei hier ein dreidimensionales Material angenommen. Für ein echtes zweidimensionales Material werden leichte Abweichungen erwartet [194]. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen unterscheiden sich die zu erwartenden Werte jedoch nur geringfügig. In drei Dimensionen ist die Debye-Abschirmlänge näherungsweise [195]:

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r\epsilon_0 k_B T}{n_{3D} e^2}} . \quad (52)$$

Ladungsträgerdichten in der Akkumulationsschicht von $n_{3D} = 8.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und einer Hintergrundpermittivität von $\epsilon_r = 3.5$ ergeben eine Debye-Länge von 0.77 nm, was der Größenordnung einer Gitterzelle entspricht. Abbildung 62 zeigt die Abschirmung eines Coulomb Potentials. Im Abstand des Bohr-Radius erhöht sich die potentielle Energie um etwa 0.5 eV. Der durchschnittliche Abstand von Löchern in der Akkumulationsschicht wird mit etwa $\Delta x_{hh} = 10 \text{ nm}$ abgeschätzt. Bei diesem Abstand ändert sich das Coulomb-Potential um etwa 40 meV. Dieser Wert übersteigt $k_B T$ und deutet auf eine starke Kopplung zwischen den Ladungsträgern hin: Die Löcher sind nicht als individuelle Teilchen zu verstehen. Sie verhalten sich eher wie ein Kollektiv und ihre Reaktion auf ein externes Feld ist plasmonartig.

Die Reaktionszeit des ungedämpften Lochplasmas entspricht dem Inversen der Plasmafrequenz. Für ein dreidimensionales Ladungsträgergas ist diese gegeben durch:

$$\omega_{pl} = \sqrt{\frac{n_{3D} e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 m_h^*}} . \quad (53)$$

Mit der abgeschätzten Lochdichte in der Akkumulationsschicht von $n_{3D} = 8.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\epsilon_r = 3.5$ und $m_h^* = 2 m_e$ folgt eine Plasmafrequenz von $\omega_{pl} \approx 60 \text{ THz}$. Die Reaktionszeit der Ladungsträger ist somit fast zwei Größenordnungen kürzer als die Oszillationsdauer der THz-Pulse. Allerdings führt die sehr kleine Streuzeit von $\tau \approx 5 \text{ fs}$ zu einer überdämpften Bewegung des Plasmas, was in einem Drude-Verhalten resultiert [157,196].

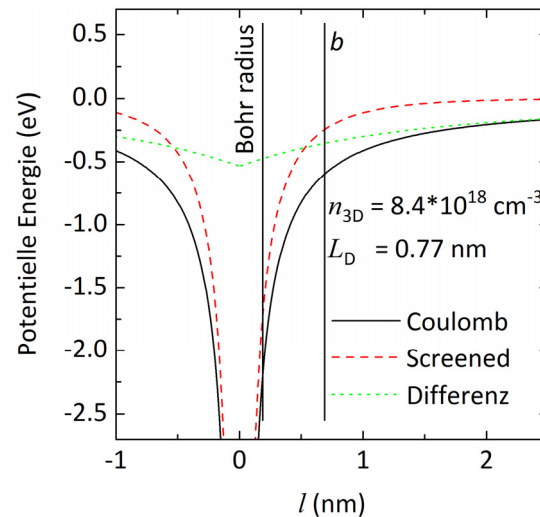


Abbildung 62: (Linie) Das Coulomb-Potential eines, in einer Falle gefangenen, Loches. (Gestrichelt) Das abgeschirmte Potential bei einer Lochdichte von $n_{3D} = 8.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Dies entspricht einer Dicke der Akkumulationsschicht von 1.2 nm bei einer Flächenladungsträgerdichte von 10^{12} cm^{-2} . Zur Illustration sind der Bohr-Radius und die Gitterkonstante b angedeutet.

Selbst bei der hier beobachteten starken Dämpfung, folgt auf jede Verschiebung eines einzelnen Ladungsträgers durch das THz-Feld eine kollektive Reaktion des Lochgases auf der Zeitskala von τ . Zusammengefasst kann die Bewegung der Ladungsträger in Akkumulationsschichten nicht als Hüpftransport einzelner Teilchen betrachtet werden. Schnelle Diffusion, Abschirmung und die kurze Reaktionszeit des Plasmas zeigen einen Bandtransport, welcher durch eine Drude-Reaktion der Ladungsträgerwolke auf externe Kräfte gekennzeichnet ist.

8.3 Degradation

Das Verständnis des Ladungsträgertransportes wäre ohne die Berücksichtigung von Fallen unvollständig. Viele Arbeiten an organischen FETs berichteten von einer steigenden Schwellenspannung U_{th} , wenn die Bauteile für mehrere Stunden oder Tage betrieben wurden [197–201]. Nach allgemeinem Verständnis erzeugt Stress durch elektrische Spannungen tiefe Fallen, welche die injizierten Ladungsträger einfangen. Mögliche Mechanismen sind der Einfang von Löchern in Defekte innerhalb des Halbleiters, Einfang in lokalisierte Zustände innerhalb des Isolators [202] oder Einfang nach chemischen Reaktionen mit Restwasser [199]. Obgleich das mikroskopische

Wesen der Fallen Gegenstand aktueller Forschungen ist [201], werden folgende Konsequenzen erwartet: (i) eine Abnahme der Leitfähigkeit entlang der Akkumulationsschicht, da die Anzahl freier Ladungsträger reduziert wird und (ii) eine reduzierte Mobilität, da geladene Defekte zu verstärkter Coulomb-Streuung führen. Es ist zu erwarten, dass die THz-Spektroskopie hier neue Einsichten bringt, da Änderungen der freien Ladungsträgerdichte ebenso wie Änderungen der Mobilität aufgelöst werden können.

Um die Entstehung von Fallen in organischen Halbleitern zu verstehen, wurden Modelle übernommen, die ursprünglich zur Beschreibung von Fallen in amorphen Silizium-FETs entwickelt wurde [198–200]. In diesen dispersiven Transportmodellen reduziert die fortlaufende Erzeugung von Fallen die Dichte mobiler Ladungsträger. Dies kann durch eine sogenannte „gestreckte Exponentialfunktion“ beschrieben werden:

$$\frac{\Delta E}{E_a} \sim n_{2D}(t) \sim \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_{\text{Str}}}\right)^\beta\right). \quad (54)$$

Die experimentellen THz-Daten lassen eine Degradation von C₁₂-BTBT-C₁₂-Strukturen durch elektrische Spannung erkennen. Abbildung 63 zeigt, dass die differentielle THz-Transmission dieser Probe innerhalb von 10 Stunden auf etwa 25 % abnimmt. Die experimentellen Daten können durch eine „gestreckte Exponentialfunktion“ gut reproduziert werden, wenn für den freien Parameter $\beta = 0.44$ und eine thermische Freigabezeit $\tau_{\text{Str}} = 35 \cdot 10^3$ s verwendet werden. Beide Werte stimmen bemerkenswert gut mit jenen überein, die für Polytriarylamine-FETs berichtet wurden [199]. Die THz-Messwerte stimmen zwar mit dem Abfall einer gestreckten Exponentialfunktion gut überein, dennoch sei an dieser Stelle angemerkt, dass dies die Richtigkeit dispersiver Transportmodelle zur Fallenerzeugung nicht beweist.

Die Fotoanregung hebt die Auswirkungen der Belastung durch elektrische Spannung teilweise wieder auf [203]. Defekte, die durch ein eingefangenes Loch aufgeladen sind, können durch den Einfang eines fotogenerierten Elektrons neutralisiert werden. Das fotogenerierte Loch bleibt übrig und trägt als mobiler Ladungsträger zur Leitfähigkeit innerhalb der Akkumulationsschicht bei. Dies zeigt sich, wenn die Probe nach 25 Stunden Belastung durch elektrische Spannung von einer LED bestrahlt wird,

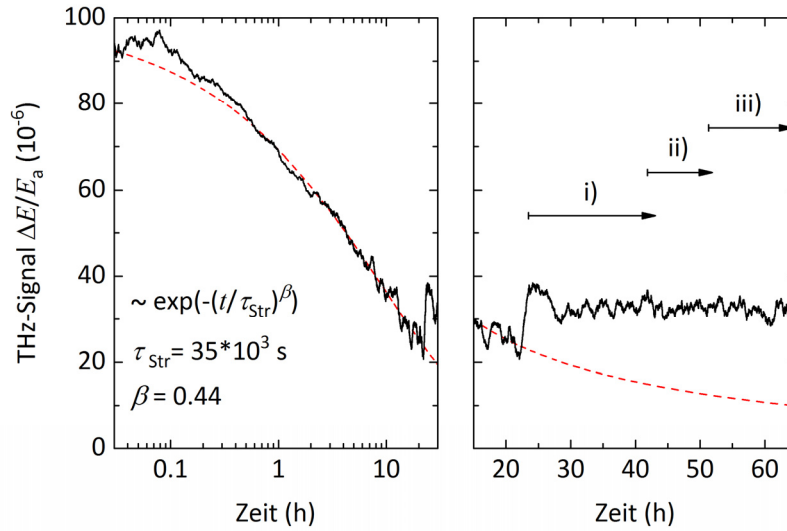


Abbildung 63: Degradation aufgrund der elektrischen Modulation der Probe mit einer Spannung von $\pm 50 \text{ V}$. Nach 22 Stunden wurde die Probe mit Licht der Wellenlänge 375 nm und Intensitäten von i) 10, ii) 25 und iii) $42 \mu\text{W cm}^{-2}$ beleuchtet. Die gestrichelte Linie zeigt die Anpassung einer abfallenden gestreckten Exponentialfunktion an die experimentellen Daten.

welche bei einer Wellenlänge von 375 nm emittiert, was der Bandlücke von $\text{C}_{12}\text{-BTBT-C}_{12}$ entspricht. Abbildung 63 zeigt wie erwartet, dass die Bestrahlung das differentielle THz-Signal erhöht, allerdings nur auf etwa 20 % des ursprünglichen Wertes. Der Betrieb der Diode mit verschiedenen Einschaltdauern von 1:50, 1:25 und 1:12 führte zu entsprechenden mittleren Strahlungsintensitäten von 10, 25 und $42 \mu\text{W cm}^{-2}$. Eine Erhöhung der mittleren Strahlungsintensität führte jedoch nicht zu einer weiteren Erholung des THz-Signals. Anscheinend wird nur ein Teil der gefangenen Löcher von den Fallen losgelöst, während der Großteil gefangen bleibt. Dies ist aufgrund der fortwährenden Elektromodulation der Probe unerwartet. Die Umpolung der Spannung an der Probe treibt die fotogenerierten Elektronen durch die gesamte $\text{C}_{12}\text{-BTBT-C}_{12}$ -Schicht, was die Rekombination mit gefangenen Löchern unterstützt.

Die dauerhaft geladenen Fallen führen zu einer Polarisation der $\text{C}_{12}\text{-BTBT-C}_{12}$ -Schicht. Die Daten in Abbildung 63 weisen darauf hin, dass die Flächendichte der in tiefen Fallen gefangenen Löcher etwa $n_{\text{tr},2\text{D}} \approx 0,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ beträgt. Um weitere Ladungsträger in die Probe zu injizieren, muss die angelegte Spannung diese Polarisation übersteigen. Dies verursacht die beobachtete Verschiebung der Schwellenspannung, wie sie mit fortschreitender Degradation der Probe auftritt (siehe Abbildung 64).

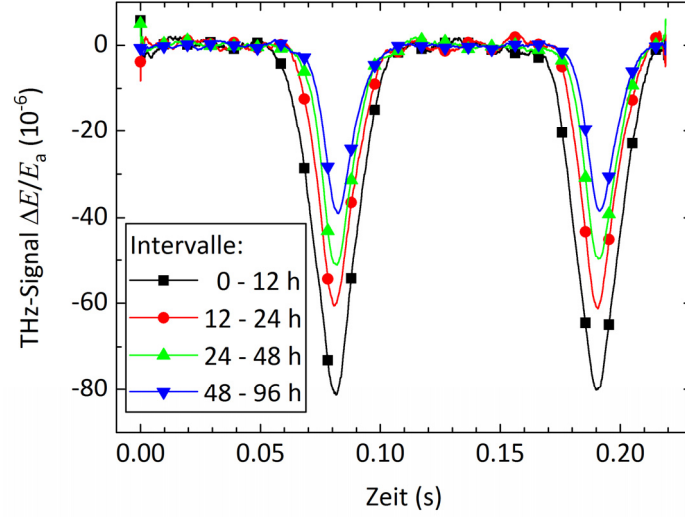


Abbildung 64: Entwicklung der relativen differentiellen Transmission $\Delta E / E_a$, wenn die Probe mit einer Dreiecksspannung, wie in Abbildung 58 dargestellt, moduliert wird.

Eine wichtige Frage ist, ob die gefangenen Löcher zu einer Abnahme der Mobilität führen, wie es für Coulomb-Streuung erwartet wird. Falls die tiefen Fallen vorwiegend in der sehr dünnen Akkumulationsschicht (etwa eine Monolage [204,205]) vorliegen, führt eine Flächendichte von $n_{tr,2D} \approx 0.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ zu einer Dichte von Streuzentren von etwa $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Bei solch einer Dichte wird effiziente Coulomb-Streuung erwartet, was die Mobilität mit zunehmender Belastung durch Spannung reduzieren sollte. Abbildung 64 zeigt den Rückgang des differentiellen THz-Signals durch Belastung, während die Schwellenspannung monoton zunimmt.

Zusammen erlauben beide Prozesse einen Blick auf die Entwicklung der Mobilität während der Degradation. Wird für die Dichte mobiler Ladungsträger $n_{2D} \sim (U_{\text{mod}} - U_{\text{th}})$ und für das maximale THz-Signal $|\Delta E / E_a|_{\text{max}} \sim n_{2D} \mu$ angenommen, kann die Mobilität in Abhängigkeit der Messwerte dargestellt werden als:

$$\mu \sim \frac{|\Delta E / E_a|_{\text{max}}}{U_{\text{mod}} - U_{\text{th}}} . \quad (55)$$

Abbildung 65 fasst die Entwicklung der Schwellenspannung U_{th} , des THz-Signals $\Delta E / E_a$ und der normalisierten Mobilität μ zusammen. Nach 96 Stunden wurde die Probe mit einer mittleren Leistung von $10 \text{ } \mu\text{W}$ bestrahlt. Obwohl die Schwellenspannung, sowie die Amplitude des THz-Signals während der Messdauer signifikante Änderungen zeigen, hängt die normalisierte Mobilität nicht von der Dauer der Spannungsbelastung ab. Darüber hinaus wird keine signifikante Änderung beobachtet,

wenn die Probe bestrahlt wird. Dieses Ergebnis stimmt mit der Arbeit von Salleo und Ng überein [206,207], die berichteten, dass die Mobilität nicht von der Spannungsbelastung abhängt.

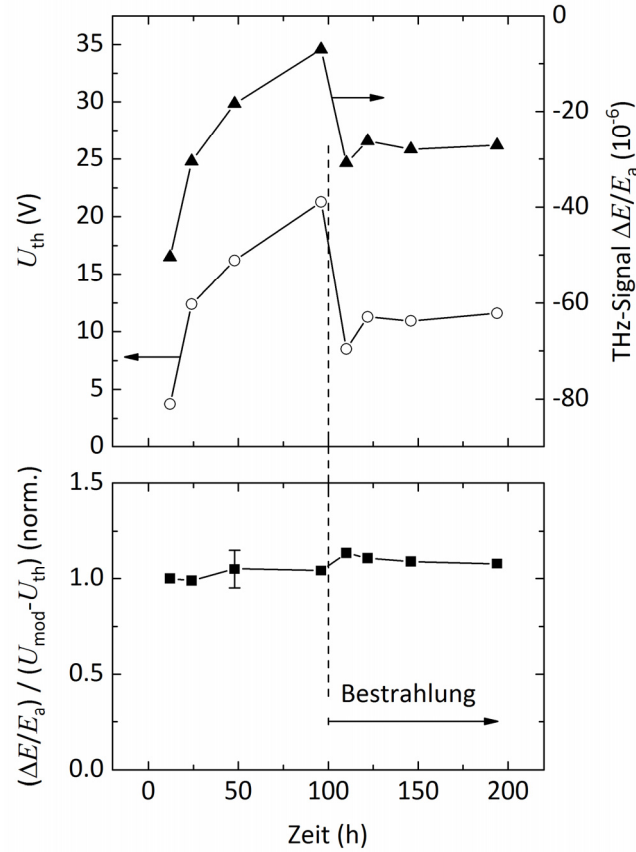


Abbildung 65: Zusammenhang von U_{th} , $\Delta E / E_a$ und der normalisierten Mobilität μ in Abhängigkeit der Belastung der Probe durch die Modulationsspannung. Das differentielle Signal wurde am Maximum des THz-Pulses bei $t = 0$ ps aufgenommen. Nach 96 h wurde die Probe bei einer Wellenlänge von 375 nm mit einer mittleren Intensität von $10 \mu\text{W cm}^{-2}$ bestrahlt.

Ein Szenario, welches erklärt, warum die Mobilität durch Spannungsbelastung nicht reduziert wird ist, dass die Fallen nicht ausschließlich in der Akkumulationsschicht entstehen, sondern über die gesamte Dicke der $\text{C}_{12}\text{-BTBT-C}_{12}$ -Schicht homogen verteilt sind. Dies würde die dreidimensionale Fallendichte und damit auch die Streurate von Ladungsträgern an Fallen stark reduzieren. Die konstante Mobilität, welche in den THz-Experimenten beobachtet wird, zeigt, dass die Reduktion der Leitfähigkeit wesentlich von der Polarisierung des Halbleiters verursacht wird. Diese Polarisierung verursacht eine Erhöhung der Schwellenspannung, was zu einer geringeren Dichte mobiler Löcher führt.

8.4 Zusammenfassung

Gebräuchliche Modelle wie das „transient localization scenario“ beschreiben den Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern im Rahmen eines Einzelteilchen-Bildes. Die THz-Experimente zeigen allerdings, dass dies nicht ausreicht. So ist die Auslenkung der Ladungsträger mit $l \approx 4.3 \text{ \AA}$ durch einen THz-Puls zwar kleiner als die Gitterzelle von $\text{C}_{12}\text{-BTBT-C}_{12}$, dennoch führt die thermisch aktivierte, zufällige Bewegung der Löcher im selben Zeitintervall zu einer Diffusion von $\langle l \rangle \approx 50 \text{ \AA}$ über mehrere Einheitszellen hinweg. Die Driftbewegung sollte folglich als eine Verschiebung der gesamten Ladungsträgerwolke verstanden werden. Des Weiteren werden elektrische Felder innerhalb der Akkumulationsschicht aufgrund der hohen Ladungsträgerdichte von $n_{3D} = 8.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ auf der Längenskala einer Gitterzelle effizient abgeschirmt. Die starke Abschirmung des Coulomb Potentials von Störstellen deutet darauf hin, dass die Bewegung der Löcher nicht als die individueller Teilchen zu verstehen ist. Sie verhalten sich eher wie ein Kollektiv und ihre Reaktion auf ein externes Feld ist plasmonartig. Schließlich führt eine Plasmafrequenz von etwa 60 THz in der Akkumulationsschicht dazu, dass die Reaktionszeit der Ladungsträger fast zwei Größenordnungen kürzer ist als die Oszillationszeit der THz-Pulse. Allerdings folgt aus der sehr kleinen Streuzeit von $\tau \approx 5 \text{ fs}$ eine überdämpfte Bewegung des Plasmas, was sich in einem Drude-Verhalten manifestiert [157,196]. Wie die experimentellen Ergebnisse zeigen, lässt sich das Zusammenspiel aus Bandtransport, Abschirmung und kollektiver Reaktion des Ladungsträgergases gut durch das Drude-Modell beschreiben.

Aufgrund des „transient localization scenario“-Modells wird bei Molekülen mit langen Alkylketten eine höhere Mobilität erwartet als bei Molekülen ohne diese Ketten. Allerdings ergaben die THz-Experimente an $\text{C}_{12}\text{-BTBT-C}_{12}$ mit etwa $9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ eine deutlich geringere Mobilität der Löcher als in Pentacen mit $21 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (siehe Kapitel 7). Auch dieses Ergebnis ist ein Hinweis darauf, dass ein Einzelteilchen-Bild nicht ausreicht, um den Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern zu beschreiben.

Experimente zur Degradation durch elektrische Felder innerhalb des Halbleiters zeigen den teilweisen Einfang der injizierten Löcher in Fallen. Die damit einhergehende Reduktion der Leitfähigkeit folgt mit der Dauer der Belastung dem Verlauf einer gestreckten Exponentialfunktion. Dieser Einfang von Löchern in tiefen Fallen

führt zu einer Polarisierung des Halbleiters und somit zu einer erhöhten Injektionsschwellspannung. Trotz der hohen Dichte an gefangenen Löchern wird die Mobilität der Löcher durch die Coulomb-Streuung nicht reduziert.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit ist es, das Verständnis des Ladungsträgertransportes in neuartigen poly- und nanokristallinen Halbleitern zu erweitern. Der Ladungsträgertransport in diesen Materialien lässt sich auf Grund ihrer eingeschränkten Kristallinität häufig nicht mit herkömmlichen Methoden erfassen. Daher wird mit der Terahertz-Elektromodulations-Spektroskopie (THz-EMS) ein alternativer Ansatz gewählt. Anhand von drei grundsätzlich verschiedenen Materialien wird gezeigt, dass die Transporteigenschaften der Ladungsträger durch die THz-EMS auch unter Bedingungen zugänglich sind, die herkömmliche Methoden ausschließen. So können neue Erkenntnisse zum Transport auf der Nanoskala gewonnen werden. Hierzu gehört die Bestimmung der lokalen Beweglichkeit sowie der effektiven Masse und der Streuzeit.

Untersuchungen des Ladungsträgertransportes in GaN-Dünnschichten mit klassischen Methoden haben ergeben, dass Fadenversetzungen (englisch: threading dislocations, TDs) die Mobilität deutlich reduzieren. Dies wird bei den THz-Experimenten nicht beobachtet. Vielmehr ist die Mobilität der Ladungsträger unabhängig von der Fadenversetzungsdichte (englisch: threading dislocation density, TDD). Diese Beobachtung kann durch das elektrische Potential erklärt werden, welches die geladenen TDs verursachen. Mit zunehmender Fadenversetzungsdichte entstehen Coulomb-Barrieren zwischen den einzelnen TDs, welche die Perkolationsbewegung des Ladungsträgers einschränken. Bei klassischen elektronischen Charakterisierungstechniken werden Ladungsträger über makroskopische Strecken transportiert und der Transport der Ladungsträger wird von diesen Barrieren behindert. Dagegen ist die mittlere Auslenkung der Ladungsträger durch die THz-Pulse deutlich geringer als der Abstand dieser Barrieren. Daher wird nur ein kleiner Teil der Ladungsträger während ihrer oszillierenden Bewegung bei THz-Frequenzen gestreut. Die Experimente zeigen auch, dass hohe Konzentrationen mobiler Ladungsträger die TDs effizient abschirmen und der makroskopische Transport dadurch kaum noch eingeschränkt wird.

Der Ladungsträgertransport in polykristallinen Dünnschichten und Einkristallen aus dem organischen Material Pentacen wurde bisher mit klassischen niederfrequenten

Methoden untersucht. Die dabei gemessenen Mobilitäten in Dünnschichten sind teilweise um einige Größenordnungen kleiner als in Einkristallen. Bei den hier vorgestellten THz-Experimenten an einem Dünnschicht wird eine Mobilität von $21 \pm 3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt, die nahezu dem bisherigen Rekordwert in Einkristallen entspricht. Die Ursache hierfür ist, dass die THz-EMS den Ladungsträgertransport innerhalb der einzelnen Pentacen-Körner charakterisiert. Auch hier zeigt sich der Vorteil der THz-EMS gegenüber den Standardmethoden der elektrischen Halbleitercharakterisierung, welche den makroskopischen Ladungsträgertransport über mehrere Körner hinweg erfassen. Des Weiteren zeigen die THz-Messungen, dass der Ladungsträgertransport innerhalb der Körner mit dem Drude-Modell beschrieben werden kann. Als Obergrenze für die effektive Masse der Löcher bei Raumtemperatur ergibt sich ein Wert von $m_h^* = 0.80 \pm 0.20 m_e$. Als weiterer Transportparameter ist die Streuzeit der Löcher zugänglich, die mit $\tau = 9.5 \pm 2 \text{ fs}$ bestimmt wird.

Gebräuchliche Modelle wie Bloch-Transport, Hüpf-Transport und das „transient localization scenario“ beschreiben den Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern im Rahmen eines Einzelteilchen-Bildes. Aufgrund dieser Modelle wird für organische Halbleiter aus Molekülen mit langen Alkylketten eine höhere Mobilität erwartet als für organische Halbleiter ohne diese Ketten. Allerdings ergaben die THz-Experimente an $\text{C}_{12}\text{-BTBT-C}_{12}$ mit etwa $9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ eine deutlich geringere Mobilität der Löcher als in Pentacen mit $21 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dieses Verhältnis der Mobilitäten legt nahe, dass die Beschreibung im Rahmen des „transient localization scenario“ nicht hinreichend ist, wenn nur Einzelteilchen-Anregungen berücksichtigt werden. Vielmehr zeigen die Ergebnisse der THz-Messungen, dass die Driftbewegung der Ladungsträger auf der Nanoskala als Verschiebung einer hochdiffusiven Ladungsträgerwolke verstanden werden sollte.

Elektrische Felder werden bei hohen Ladungsträgerdichten, wie sie im leitenden Kanal von Feldeffekttransistoren (FETs) vorkommen, auf der Längenskala einer Gitterzelle effizient abgeschirmt. Die starke Abschirmung des Coulomb-Potentials deutet darauf hin, dass die Bewegung der Löcher nicht mit der Bewegung individueller Teilchen zu beschreiben ist. Sie verhalten sich eher wie ein Kollektiv und ihre Reaktion auf ein externes Feld ist plasmonartig. Zusätzlich resultiert aus einer hohen Ladungsträgerdichte eine hohe Plasmafrequenz in $\text{C}_{12}\text{-BTBT-C}_{12}$. Folglich ist die Reaktionszeit der Ladungsträger fast zwei Größenordnungen kürzer als die Oszillationsdauer der THz-Pulse. Zusammen mit der sehr kleinen Streuzeit resultiert daraus eine

überdämpfte Bewegung des Plasmas, was sich in einem Drude-Verhalten manifestiert [157,196]. Wie die experimentellen Ergebnisse zeigen, kann das Zusammenspiel aus Bandtransport, Abschirmung und kollektiver Reaktion des Ladungsträgergases gut durch das Drude-Modell beschrieben werden.

Experimente zur Degradation von C₁₂-BTBT-C₁₂ durch elektrische Felder innerhalb des Halbleiters zeigen, dass die injizierten Löcher teilweise in Fallen gefangen werden. Die einhergehende Reduktion der Leitfähigkeit folgt mit der Dauer der Belastung dem Verlauf einer gestreckten Exponentialfunktion. Hintergrund ist der Einfang von Löchern in tiefen Fallen, was zu einer Polarisierung des Halbleiters und somit zu einer erhöhten Injektions-Schwellschwellspannung führt. Trotz der hohen Flächendichte an gefangenen Löchern wird die Mobilität der Löcher durch Coulomb-Streuung nicht reduziert.

Mit der Charakterisierung der Messapparatur konnte gezeigt werden, dass systematische Fehler bei der Bestimmung von Mobilitäten im Bereich von $0.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegen. Zusammen mit dem erreichten spezifischen Signal-Rausch-Verhältnis von $SNR^* \approx 200,000 \text{ Hz}^{1/2}$ eröffnet sich die Möglichkeit, die Transporteigenschaften vieler neuartiger Halbleitermaterialien mit Mobilitäten ab etwa $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zu ermitteln.

Organische Halbleiter stehen aktuell im Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen, da die Mechanismen des Ladungstransportes in diesen Materialien noch nicht abschließend geklärt sind. Bei Ladungsträgerdichten wie im leitenden Kanal organischer FETs lassen die Ergebnisse dieser Arbeit erwarten, dass Polaronen mit zunehmender Ladungsträgerdichte abgeschirmt werden und ihre Masse schnell auf die eines freien Ladungsträgers abnimmt. Dies sollte mit einer signifikanten Zunahme der Mobilität einhergehen. Auf ähnliche Weise sollte die dynamische Lokalisierung aufgehoben werden, wenn die Debye-Länge kürzer als die Lokalisationslänge wird. Zukünftige Arbeiten könnten untersuchen, in welchem Ausmaß Polaronen, freie Ladungsträger oder dynamisch lokalisierte Ladungsträger vorliegen. Von besonderem Interesse ist der Einfluss der Abschirmung elektrischer Felder bei Ladungsträgerdichten, wie sie im leitenden Kanal organischer FETs vorkommen. Die Ergebnisse werden das Verständnis des Ladungsträgertransports in organischen FETs erweitern und gegebenenfalls Hinweise zur Entwicklung neuer molekularer Halbleiter geben.

10 Anhang

10.1 Transmission durch Mehrschichtsysteme

In diesem Abschnitt ist zunächst die Herleitung der Reflexions- und Transmissionskoeffizienten an einer Grenzfläche dargestellt. Darauf aufbauend wird die Transmission durch ein Dreischichtsystem ermittelt.

10.1.1 Reflexion und Transmission an einer Grenzfläche

In Gleichung (16) sind die Zusammenhänge für den Transmissions- und Reflexionskoeffizienten gegeben. In diesem Abschnitt wird die Herleitung aufgezeigt. An der Grenzfläche müssen die elektrischen und magnetischen Felder stetig sein:

$$E_{1y} + E'_{1y} = E_{2y} + E'_{2y} \quad \text{und} \quad H_{1z} + H'_{1z} = H_{2z} + H'_{2z} . \quad (56)$$

Im Folgenden wird daher auf die Indizes y und z verzichtet.

Für die Summe der Wellen wird

$$E = \begin{cases} E_1 \cdot e^{i(k_1 x - \omega t)} + E'_1 \cdot e^{i(k_1 x - \omega t)} & \forall x < 0 \\ E_2 \cdot e^{i(k_2 x - \omega t)} + E'_2 \cdot e^{i(k_2 x - \omega t)} & \forall x > 0 \end{cases} \quad (57)$$

verwendet. Mit

$$H = \frac{k}{\mu_0 \omega} E \quad (58)$$

ergibt sich unter Berücksichtigung der Kontinuität der Felder:

$$E_1 + E'_1 = E_2 + E'_2 \quad (59)$$

$$k_1(E_1 - E'_1) = k_2(E_2 - E'_2) . \quad (60)$$

Durch das Minus-Zeichen in Gleichung (60) wird die Orientierung von H , wie in Abbildung 17 dargestellt, berücksichtigt. Im Folgenden werden komplexe Brechungsindizes $\tilde{\eta}$ und Wellenvektoren \tilde{k} berücksichtigt. Bei der Lösung der Gleichungen (59) und (60) wird angenommen, dass $E'_2 = 0$. Für den Reflexionskoeffizienten folgt somit:

$$r = \frac{E'_1}{E_1} = \frac{\tilde{k}_1 - \tilde{k}_2}{\tilde{k}_1 + \tilde{k}_2} . \quad (61)$$

Mit $\tilde{k}_{\text{vac}} = \omega / (c_{\text{vac}} \tilde{\eta})$ folgt

$$r = \frac{E'_1}{E_1} = \frac{\tilde{\eta}_1 - \tilde{\eta}_2}{\tilde{\eta}_1 + \tilde{\eta}_2} , \quad (62)$$

was mit dem Ergebnis von Yeh übereinstimmt [112]. Für den Transmissionskoeffizienten folgt schließlich

$$t = \frac{E_2}{E_1} = \frac{2\tilde{k}_1}{\tilde{k}_1 + \tilde{k}_2} . \quad (63)$$

10.1.2 Transmission durch ein Dreischichtsystem

Abbildung 18 illustriert die Ausbreitung eines elektrischen Wechselfeldes durch ein Dreischichtsystem. Hierbei wird angenommen, dass

$$E(x) = \begin{cases} Ae^{i\tilde{k}_1 x} + Be^{-i\tilde{k}_1 x} & \forall \quad x < 0 \\ Ce^{i\tilde{k}_2 x} + De^{-i\tilde{k}_2 x} & \forall \quad 0 < x < \Delta w \\ Fe^{i\tilde{k}_3(x-\Delta w)} & \forall \quad \Delta w < x \end{cases} . \quad (64)$$

Alle Wellenvektoren sind komplex und zeigen in Richtung der x-Achse. Zur Beschreibung der Wellen wird

$$\vec{E}(x, t) = \vec{E}_0 \cdot e^{i(\tilde{k}x - \omega t)} \quad (65)$$

verwendet.

Die magnetischen Felder werden bestimmt durch:

$$\text{rot } \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \Rightarrow i\tilde{k}E_x = -\mu_0 [-i\omega H_z] \Rightarrow H_z = \frac{\tilde{k}}{\mu_0\omega} E_x . \quad (66)$$

Dies ergibt für die magnetischen Felder:

$$H(x) = \begin{cases} \frac{\tilde{k}_1}{\mu_0\omega} A e^{i\tilde{k}_1 x} - \frac{\tilde{k}_1}{\mu_0\omega} B e^{-i\tilde{k}_1 x} & \forall \quad x < 0 \\ \frac{\tilde{k}_2}{\mu_0\omega} C e^{i\tilde{k}_2 x} - \frac{\tilde{k}_2}{\mu_0\omega} D e^{-i\tilde{k}_2 x} & \forall \quad 0 < x < \Delta w . \\ \frac{\tilde{k}_3}{\mu_0\omega} F e^{i\tilde{k}_2 \tilde{k}_3 (x - \Delta w)} & \forall \quad \Delta w < x \end{cases} \quad (67)$$

Durch die Minus-Zeichen im Exponenten der Terme für die reflektierte Strahlung bleibt ein Rechtssystem der magnetischen Felder erhalten. An den beiden Grenzflächen bei $x=0$ und $x=\Delta w$ müssen die elektrischen und magnetischen Felder stetig sein, wodurch sich Folgende Zusammenhänge ergeben:

$$A + B = C + D \quad (68)$$

$$C e^{i\tilde{k}_2 \Delta w} + D e^{-i\tilde{k}_2 \Delta w} = F \quad (69)$$

$$\tilde{k}_1 [A - B] = \tilde{k}_2 [C - D] \quad (70)$$

$$\tilde{k}_2 [C e^{i\tilde{k}_2 \Delta w} - D e^{-i\tilde{k}_2 \Delta w}] = \tilde{k}_3 F . \quad (71)$$

Nach Yeh [112] ist die Lösung für die Transmission durch ein Dreischichtsystem

$$t_{123} |_{x=\Delta w} = \frac{F}{A} = \frac{4\tilde{k}_1 \tilde{k}_2 e^{i\tilde{k}_2 \Delta w}}{(\tilde{k}_1 + \tilde{k}_2)(\tilde{k}_2 + \tilde{k}_3) + (\tilde{k}_1 - \tilde{k}_2)(\tilde{k}_2 - \tilde{k}_3) e^{2i\tilde{k}_2 \Delta w}} . \quad (72)$$

Literaturverzeichnis

1. Statista GmbH, "Statista," <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/168332/umfrage/weltweiter-umsatz-mit-halbleitern-nach-hersteller-seit-2009/>.
2. J. Heber, "Nobel Prize 2014. Akasaki, Amano & Nakamura," *Nat. Phys.* **10**, 791 (2014).
3. M. J. Brunisholz, *PVPS Annual Report 2017* (International Energy Agency).
4. Statista GmbH, "Statista," <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/150917/umfrage/prognostizierter-umsatz-der-halbleiterindustrie-im-bereich-automotive/>.
5. Bundesministerium für Bildung und Forschung: Referat Elektroniksysteme - Elektromobilität, "Mikroelektronik aus Deutschland – Innovationstreiber der Digitalisierung," (2016).
6. Statista GmbH, "Statista," <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/150909/umfrage/prognostiziertes-umsatzwachstum-der-halbleiterindustrie/>.
7. S. R. Forrest, "The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic," *Nature* **428**, 911 (2004).
8. E. J. Meijer, D. M. de Leeuw, S. Setayesh, E. van Veenendaal, B.-H. Huisman, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, U. Scherf, and T. M. Klapwijk, "Solution-processed ambipolar organic field-effect transistors and inverters," *Nat. Mater.* **2**, 678 (2003).
9. H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, "Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers," *Science* **280**, 1741 (1998).
10. F. Ebisawa, T. Kurokawa, and S. Nara, "Electrical properties of polyacetylene/polysiloxane interface," *J. Appl. Phys.* **54**, 3255 (1983).
11. P. Nguyen, H. T. Ng, T. Yamada, M. K. Smith, J. Li, J. Han, and M. Meyyappan, "Direct integration of metal oxide nanowire in vertical field-effect transistor," *Nano Lett.* **4**, 651 (2004).
12. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science* **306**, 666 (2004).
13. D. V. Talapin and C. B. Murray, "PbSe nanocrystal solids for n- and p-channel thin film field-effect transistors," *Science* **310**, 86 (2005).
14. B. A. Ridley, B. Nivi, and J. M. Jacobson, "All-inorganic field effect transistors fabricated by printing," *Science* **286**, 746 (1999).
15. S. D. Oosterhout, M. M. Wienk, S. S. van Bavel, R. Thiedmann, L. J. A. Koster, J. Gilot, J. Loos, V. Schmidt, and R. A. J. Janssen, "The effect of three-dimensional morphology on the efficiency of hybrid polymer solar cells," *Nat. Mater.* **8**, 818 (2009).
16. K. Suemori, Y. Matsumura, M. Yokoyama, and M. Hiramoto, "Large area organic solar cells with thick and transparent protection layers," *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L472 (2006).
17. P. F. Baude, D. A. Ender, M. A. Haase, T. W. Kelley, D. V. Muyres, and S. D. Theiss, "Pentacene-based radio-frequency identification circuitry," *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3964 (2003).
18. M. Kitamura, T. Imada, and Y. Arakawa, "Organic light-emitting diodes driven by pentacene-based thin-film transistors," *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4310 (2003).

19. V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos, "Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer," *Nature* **370**, 354 (1994).
20. J.-S. Park, T.-W. Kim, D. Stryakhilev, J.-S. Lee, S.-G. An, Y.-S. Pyo, D.-B. Lee, Y. G. Mo, D.-U. Jin, and H. K. Chung, "Flexible full color organic light-emitting diode display on polyimide plastic substrate driven by amorphous indium gallium zinc oxide thin-film transistors," *Appl. Phys. Lett.* **95**, 13503 (2009).
21. G. H. Gelinck, H. E. A. Huitema, E. van Veenendaal, E. Cantatore, L. Schrijnemakers, J. B. P. H. van der Putten, T. C. T. Geuns, M. Beenhakkers, J. B. Giesbers, B.-H. Huisman, E. J. Meijer, E. M. Benito, F. J. Touwslager, and A. W. Marsman, "Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors," *Nat. Mater.* **3**, 106 (2004).
22. C. D. Sheraw, L. Zhou, J. R. Huang, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, M. G. Kane, I. G. Hill, M. S. Hammond, J. Campi, B. K. Greening, J. Francl, and J. West, "Organic thin-film transistor-driven polymer-dispersed liquid crystal displays on flexible polymeric substrates," *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1088 (2002).
23. P. Heremans, A. K. Tripathi, A. d. J. d. Meux, E. C. Smits, B. Hou, G. Pourtois, and G. H. Gelinck, "Mechanical and electronic properties of thin-film transistors on plastic, and their integration in flexible electronic applications," *Adv. Mater.* **28**, 4266 (2015).
24. L. Torsi, M. Magliulo, K. Manoli, and G. Palazzo, "Organic field-effect transistor sensors. A tutorial review," *Chem. Soc. Rev.* **42**, 8612 (2013).
25. M. Lundstrom, *Fundamentals of Carrier Transport*, 2nd ed. (Cambridge Univ. Press, 2000).
26. K. Seeger, *Semiconductor Physics*, 9th ed. (Springer, 2004).
27. S. M. Sze and K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, 2007).
28. D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3rd ed. (John Wiley & Sons, Inc, 2006).
29. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, 1st ed. (Cengage, 2003).
30. A. Damascelli, "Probing the electronic structure of complex systems by ARPES," *Phys. Scr.* **T109**, 61 (2004).
31. V. Podzorov, "Organic single crystals: Addressing the fundamentals of organic electronics," *MRS Bull.* **38**, 15 (2013).
32. H. Sirringhaus, "25th anniversary article: Organic field-effect transistors: The path beyond amorphous silicon," *Adv. Mater.* **26**, 1319–1335 (2014).
33. E. G. Bittle, J. I. Basham, T. N. Jackson, O. D. Jurchescu, and D. J. Gundlach, "Mobility overestimation due to gated contacts in organic field-effect transistors," *Nat. Commun.* **7**, 10908 (2016).
34. T.-I. Jeon and D. Grischkowsky, "Nature of conduction in doped silicon," *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1106 (1997).
35. M. van Exter and D. Grischkowsky, "Carrier dynamics of electrons and holes in moderately doped silicon," *Phys. Rev. B* **41**, 12140 (1990).
36. M. van Exter and D. Grischkowsky, "Optical and electronic properties of doped silicon from 0.1 to 2 THz," *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1694 (1990).

37. D. M. Mittelman, J. Cunningham, M. C. Nuss, and M. Geva, "Noncontact semiconductor wafer characterization with the terahertz Hall effect," *Appl. Phys. Lett.* **71**, 16 (1997).
38. N. Katzenellenbogen and D. Grischkowsky, "Electrical characterization to 4 THz of N- and P-type GaAs using THz time-domain spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.* **61**, 840 (1992).
39. N. A. Kabir, Y. Yoon, J. R. Knab, J.-Y. Chen, A. G. Markelz, J. L. Reno, Y. Sadofyev, S. Johnson, Y.-H. Zhang, and J. P. Bird, "Terahertz transmission characteristics of high-mobility GaAs and InAs two-dimensional-electron-gas systems," *Appl. Phys. Lett.* **89**, 132109 (2006).
40. R. Kersting, R. Bratschitsch, G. Strasser, K. Unterrainer, and J. N. Heyman, "Sampling a terahertz dipole transition with subcycle time resolution," *Opt. Lett.* **25**, 272 (2000).
41. T. L. Cocker, L. V. Titova, S. Fourmaux, H.-C. Bandulet, D. Brassard, J.-C. Kieffer, M. A. El Khakani, and F. A. Hegmann, "Terahertz conductivity of the metal-insulator transition in a nanogranular VO₂ film," *Appl. Phys. Lett.* **97**, 221905 (2010).
42. H. Nemec, P. Kuzel, and V. Sundström, "Far-infrared response of free charge carriers localized in semiconductor nanoparticles," *Phys. Rev. B* **79**, 115309 (2009).
43. G. Ma, D. Li, H. Ma, J. Shen, C. Wu, J. Ge, S. Hu, and N. Dai, "Carrier concentration dependence of terahertz transmission on conducting ZnO films," *Appl. Phys. Lett.* **93**, 211101 (2008).
44. P. U. Jepsen, B. M. Fischer, A. Thoman, H. Helm, J. Y. Suh, R. Lopez, and J. R. F. Haglund, "Metal-insulator phase transition in a VO₂ thin film observed with terahertz spectroscopy," *Phys. Rev. B* **74**, 205103 (2006).
45. D. G. Cooke, A. N. MacDonald, A. Hryciw, J. Wang, Q. Li, A. Meldrum, and F. A. Hegmann, "Transient terahertz conductivity in photoexcited silicon nanocrystal films," *Phys. Rev. B* **73**, 193311 (2006).
46. J. B. Baxter and C. A. Schmuttenmaer, "Conductivity of ZnO nanowires, nanoparticles, and thin films using time-resolved terahertz spectroscopy," *J. Phys. Chem. B* **110**, 25229 (2006).
47. H.-K. Nienhuys and V. Sundström, "Influence of plasmons on terahertz conductivity measurements," *Appl. Phys. Lett.* **87**, 12101 (2005).
48. M. C. Beard, G. M. Turner, J. E. Murphy, O. I. Micic, M. C. Hanna, A. J. Nozik, and C. A. Schmuttenmaer, "Electronic coupling in InP nanoparticle arrays," *Nano Lett.* **3**, 1695 (2003).
49. E. Hendry, M. Koeberg, B. O'Regan, and M. Bonn, "Local field effects on electron transport in nanostructured TiO₂ revealed by terahertz spectroscopy," *Nano Lett.* **6**, 755 (2006).
50. S. G. Engelbrecht, M. Prinz, T. R. Arend, and R. Kersting, "Terahertz study of hole transport in pentacene thin films," *Proc. of SPIE* **9185**, 91850S-1 (2014).
51. S. G. Engelbrecht, M. Prinz, T. R. Arend, and R. Kersting, "Terahertz spectroscopy on hole transport in pentacene thin films," *Appl. Phys. Lett.* **105**, 12101 (2014).
52. S. G. Engelbrecht, L. de Angelis, M. Tönnies, and R. Kersting, "Electronic response in mesoscopically disordered zinc oxide probed by terahertz spectroscopy," *Appl. Phys. A* **113**, 641 (2013).
53. T. Leijtens, S. D. Stranks, G. E. Eperon, R. Lindblad, E. M. J. Johansson, I. J. McPherson, H. Rensmo, J. M. Ball, M. M. Lee, and H. J. Snaith, "Electronic properties of meso-superstructured and planar organometal halide perovskite films. Charge trapping, photodoping, and carrier mobility," *ACS Nano* **8**, 7147 (2014).
54. S. G. Engelbrecht, A. J. Reichel, and R. Kersting, "Charge carrier relaxation and effective masses in silicon probed by terahertz spectroscopy," *J. Appl. Phys.* **112**, 123704 (2012).

55. S. Funk, G. Acuna, M. Handloser, and R. Kersting, "Probing the momentum relaxation time of charge carriers in ultrathin layers with terahertz radiation," *Opt. Express* **17**, 17450 (2009).
56. *Zur Verfügung gestellt von R. Kersting* .
57. E. Gornik and R. Kersting, *Coherent THz Emission in Semiconductors*. In K. T. Tsen, *Ultrafast Physical Processes in Semiconductors*, 67th ed. (Academic Press, 2001).
58. P. Y. Han, M. Tani, M. Usami, S. Kono, R. Kersting, and X.-C. Zhang, "A direct comparison between terahertz time-domain spectroscopy and far-infrared Fourier transform spectroscopy," *J. Appl. Phys.* **89**, 2357 (2001).
59. R. Köhler, A. Tredicucci, F. Beltram, H. E. Beere, E. H. Linfield, A. G. Davies, D. A. Ritchie, R. C. Iotti, and F. Rossi, "Terahertz semiconductor-heterostructure laser," *Nature* **417**, 156 (2002).
60. J. M. Byrd, W. P. Leemans, A. Loftsdottir, B. Marcelis, M. C. Martin, W. R. McKinney, F. Sannibale, T. Scarvie und C. Steier, "Observation of broadband self-amplified spontaneous coherent terahertz synchrotron radiation in a storage ring," *Phys. Rev. Lett.* **89**, 224801 (2002).
61. J. Lusakowski, W. Knap, N. Dyakonova, L. Varani, J. Mateos, T. Gonzalez, Y. Roelens, S. Bollaert, A. Cappy und K. Karpierz, "Voltage tuneable terahertz emission from a ballistic nanometer In-GaAs/InAlAs transistor," *J. Appl. Phys.* **97**, 64307 (2005).
62. D. H. Auston and M. C. Nuss, "Electrooptic-generation and detection of femtosecond electrical transients," *IEEE J. Quant. Electr.* **24**, 184 (1988).
63. D. H. Auston, K. P. Cheung, J. A. Valdmanis, and D. A. Kleinman, "Cherenkov radiation from femtosecond optical pulses in electro-optic media," *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1555 (1984).
64. D. H. Auston, "Picosecond optoelectronic switching and gating in silicon," *Appl. Phys. Lett.* **26**, 101 (1974).
65. D. H. Auston, "Impulse Response of Photoconductors in transmission lines," *IEEE J. Quant. Electr.* **19**, 639 (1983).
66. R. Kersting, J. N. Heyman, G. Strasser, and K. Unterrainer, "Coherent plasmons in n-doped GaAs," *Phys. Rev. B* **58**, 4553 (1998).
67. J. N. Heyman, R. Kersting, and K. Unterrainer, "Time-domain measurement of intersubband oscillations in a quantum well," *Appl. Phys. Lett.* **72**, 644 (1998).
68. M. J. E. Golay, "Theoretical consideration in heat and infra-red detection, with particular reference to the pneumatic detector," *Rev. Sci. Instrum.* **18**, 347 (1947).
69. X. H. Su, J. Yang, and P. Bhattacharya, "Terahertz detection with tunneling quantum dot intersublevel photodetector," *Appl. Phys. Lett.* **89**, 31117 (2006).
70. P. Kleinschmidt, S. P. Giblin, V. Antonov, H. Hashiba, L. Kulik, A. Tzalenchuk, and S. Komiyama, "A highly sensitive detector for radiation in the terahertz region," *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **56**, 463 (2007).
71. Q. Wu and X.-C. Zhang, "Ultrafast electro-optic field sensors," *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1604 (1996).
72. Q. Wu and X.-C. Zhang, "Free-space electro-optic sampling of terahertz beams," *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3523 (1995).
73. A. Sell, A. Leitenstorfer, and R. Huber, "Phase-locked generation and field-resolved detection of widely tunable terahertz pulses with amplitudes exceeding 100 MV/cm," *Opt. Lett.* **33**, 2767 (2008).

74. Q. Wu, M. Litz, and X.-C. Zhang, "Broadband detection capability of ZnTe electro-optic field detectors," *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2924 (1996).
75. P. C. M. Planken, H.-K. Nienhuys, H. J. Bakker, and T. Wenckebach, "Measurement and calculation of the orientation dependence of terahertz pulse detection in ZnTe," *J. Opt. Soc. Am. B* **18**, 313 (2001).
76. W. Zhang, A. K. Azad, and D. Grischkowsky, "Terahertz studies of carrier dynamics and dielectric response of n-type, freestanding epitaxial GaN," *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2841 (2003).
77. H. Bässler, "Charge transport in disordered organic photoconductors," *Phys. Status Solidi B* **175**, 15 (1993).
78. T. R. Arend, A. Wimmer, G. Schweicher, B. Chattopadhyay, Y. H. Geerts, and R. Kersting, "Band transport and trapping in didodecyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene probed by terahertz spectroscopy," *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 5444 (2017).
79. D. B. Mitzi, M. T. Prikas, and K. Chondroudis, "Thin film deposition of organic-inorganic hybrid materials using a single source thermal ablation technique," *Chem. Mater.* **11**, 542 (1999).
80. T. R. Arend, M. Tönnies, P. Reisbeck, C. J. P. Rieckmann, and R. Kersting, "Physical vapor deposition of methylammonium tin iodide thin films," *Phys. Status Solidi A* **214**, 1600796 (2017).
81. N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed. (Clarendon Press, 1979).
82. G. Horowitz and M. E. Hajlaoui, "Mobility in polycrystalline oligothiophene field-effect transistors dependent on grain size," *Adv. Mater.* **12**, 1046 (2000).
83. L. Fekete, P. Kuzel, H. Nemec, F. Kadlec, A. Dejnek, J. Stuchlik, and A. Fejfar, "Ultrafast carrier dynamics in microcrystalline silicon probed by time-resolved terahertz spectroscopy," *Phys. Rev. B* **79**, 115306 (2009).
84. J. B. Baxter and C. A. Schmuttenmaer, "Carrier dynamics in bulk ZnO. II. Transient photoconductivity measured by time-resolved terahertz spectroscopy," *Phys. Rev. B* **80**, 235206 (2009).
85. A. D. Meyertholen, Z. Q. Li, D. N. Basov, M. M. Fogler, M. C. Martin, G. M. Wang, A. S. Dhoot, D. Moses, and A. J. Heeger, "Concentration-dependent mobility in organic field-effect transistors probed by infrared spectromicroscopy of the charge density profile," *Appl. Phys. Lett.* **90**, 222108 (2007).
86. Z. Q. Li, G. M. Wang, N. Sai, D. Moses, M. C. Martin, M. Di Ventra, A. J. Heeger, and D. N. Basov, "Infrared imaging of the nanometer-thick accumulation layer in organic field-effect transistors," *Nano Lett.* **6**, 224 (2006).
87. M. Fischer, M. Dressel, B. Gompf, A. K. Tripathi, and J. Pflaum, "Infrared spectroscopy on the charge accumulation layer in rubrene single crystals," *Appl. Phys. Lett.* **89**, 182103 (2006).
88. N. F. Mott, "Conduction in polar crystals. II. The conduction band and ultra-violet absorption of alkali-halide crystals," *Trans. Faraday Soc.* **34**, 500 (1938).
89. G. H. Wannier, "The structure of electronic excitation levels in insulating crystals," *Phys. Rev.* **52**, 191 (1937).
90. F. Thuselt, *Physik der Halbleiterbauelemente*, 1st ed. (Springer, 2011).
91. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Oldenbourg, 2006).
92. M. Schwoerer and H. C. Wolf, *Organische Moleküle und Festkörper* (Wiley-VCH, 2005).

-
93. R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, 1st ed. (Oxford University Press, 1955).
 94. E. K. U. Gross and R. M. Dreizler, *Density Functional Theory*, 1st ed. (Springer US, 1995).
 95. V. Podzorov, E. Menard, J. A. Rogers, and M. E. Gershenson, "Hall effect in the accumulation layers on the surface of organic semiconductors," *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226601 (2005).
 96. M. E. Gershenson, V. Podzorov, and A. F. Morpurgo, "Colloquium. Electronic transport in single-crystal organic transistors," *Rev. Mod. Phys.* **78**, 973 (2006).
 97. P. Drude, "Zur Elektronentheorie der Metalle," *Ann. d. Physik* **1**, 566 (1900).
 98. M. Dressel and M. Scheffler, "Verifying the Drude response," *Ann. Phys.* **15**, 535 (2006).
 99. N. V. Smith, "Classical generalization of the Drude formula for the optical conductivity," *Phys. Rev. B* **64**, 155106 (2001).
 100. A. Sommerfeld and H. Bethe, *Elektronentheorie der Metalle*, 1st ed. (Springer, 1933).
 101. Rafaelgarcia, "Wikipedia," https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electrona_in_crystallo_fluentia.svg.
 102. M. Dressel and G. Grüner, *Electrodynamics of Solids* (Cambridge University Press, 2002).
 103. M. Wang and N. Pan, "Predictions of effective physical properties of complex multiphase materials," *Mater. Sci. Eng.* **63**, 1 (2008).
 104. D. A. G. Bruggeman, "Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen," *Ann. Phys.* **24**, 636 (1935).
 105. J. C. Maxwell Garnett, "Colours in metal glasses and in metallic films," *Philos. Trans. R. Soc. A* **203**, 385 (1904).
 106. S. Kirkpatrick, "Percolation and conduction," *Rev. Mod. Phys.* **45**, 574 (1973).
 107. R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, 1st ed. (Wiley-VCH, 2004).
 108. J. Rosen, R. Lopez, R. F. Haglund, JR., and C. Leonard, "Two-dimensional current percolation in nanocrystalline vanadium dioxide films," *Appl. Phys. Lett.* **88**, 81902 (2006).
 109. D. E. Aspnes, "Local-field effects and effective-medium theory. A microscopic perspective," *Am. J. Phys.* **50**, 704 (1982).
 110. D. Stroud, "Generalized effective-medium approach to the conductivity of an inhomogeneous material," *Phys. Rev. B* **12**, 3368 (1975).
 111. M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, 6th ed. (Pergamon Press, 1980).
 112. P. Yeh, *Optical Waves in Layered Media*, 1st ed. (Wiley-Interscience, 2005).
 113. R. F. Pierret, *Semiconductor Device Fundamentals*, 2nd ed. (Addison-Wesley, 1996).
 114. A. Dobroiu, C. Otani, and K. Kawase, "Terahertz-wave sources and imaging applications," *Meas. Sci. Technol.* **17**, R161 (2006).
 115. E. F. da Silva, *Landolt-Börnstein. Group III Condensed Matter*, 44A (Springer, 2008).
 116. A. Dreyhaupt, S. Winnerl, T. Dekorsy, and M. Helm, "High-intensity terahertz radiation from a microstructured large-area photoconductor," *Appl. Phys. Lett.* **86**, 121114 (2005).
 117. G. P. Acuna, F. F. Buekens, C. Lang, M. Handloser, A. Guggenmos, and R. Kersting, "Interdigitated terahertz emitters," *Electr. Lett.* **44**, 229 (2008).

118. H.-R. Tränkler and G. Fischerauer, *Das Ingenieurwissen: Messtechnik*, 1st ed. (Springer Vieweg, 2014).
119. W. Zinth and U. Zinth, *Optik*, 2nd ed. (Oldenbourg, 2009).
120. J. Franz, *EMV*, 3rd ed. (Vieweg + Teubner, 2008).
121. R. Müller, *Rauschen*, 2nd ed. (Springer-Verlag, 1990).
122. O. Marti, "Physikalische Elektronik und Messtechnik," http://wwwex.physik.uni-ulm.de/lehre/physikalischeelektronik/phys_elektr/phys_elektrse18.html#x51-202001198.
123. D. J. Schroeder, *Astronomical Optics*, 2nd ed. (Academic Press, 2000).
124. Keithley, *Low Level Measurement Handbook*, 6th ed. (Keithley Instruments, 2004).
125. E. O. Brigham, *FFT. Schnelle Fourier-Transformation*, 6th ed. (Oldenbourg, 1995).
126. K. S. Sree Harsha, *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*, 1st ed. (Elsevier, 2006).
127. D. C. Rodger, J. D. Weiland, M. S. Humayun, and Y.-C. Tai, "Scalable high lead-count parylene package for retinal prostheses," *Sens. Actuators B Chem.* **117**, 107 (2006).
128. W. F. Gorham, "A new, general synthetic method for the preparation of linear poly-p-xylylenes," *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **4**, 3027 (1966).
129. J. B. Fortin and T.-M. Lu, *Chemical Vapor Deposition Polymerization: The Growth and Properties of Parylene Thin Films*, 1st ed. (Kluwer Academic Publishers, 2004).
130. Z. Q. Li, V. Podzorov, N. Sai, M. C. Martin, M. E. Gershenson, M. Di Ventra, and D. N. Basov, "Light quasiparticles dominate electronic transport in molecular crystal field-effect transistors," *Phys. Rev. Lett.* **99**, 16403 (2007).
131. L. J. van der Pauw, "A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape," *Philips Tech. Rev.* **20**, 220 (1958).
132. C. Gaul, S. Hutsch, M. Schwarze, K. S. Schellhammer, F. Bussolotti, S. Kera, G. Cuniberti, K. Leo, and F. Ortmann, "Insight into doping efficiency of organic semiconductors from the analysis of the density of states in n-doped C60 and ZnPc," *Nat. Mater.* **17**, 439 (2018).
133. G. Horowitz, "Organic field-effect transistors," *Adv. Mater.* **10**, 365 (1998).
134. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, "InGaN-based multi-quantum-well-structure laser diodes," *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L74 (1996).
135. S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, "High-power GaN p-n junction blue-light-emitting diodes," *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1998 (1991).
136. H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, "Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies," *J. Appl. Phys.* **76**, 1363 (1994).
137. M. A. Khan, M. S. Shur, J. N. Kuznia, Q. Chen, J. Burm, and W. Schaff, "Temperature activated conductance in GaN/AlGaIn heterostructure field effect transistors operating at temperatures up to 300 °C," *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1083 (1995).
138. M. S. Shur, "GaN based transistors for high power applications," *Solid State Electron.* **42**, 2131 (1998).

139. M. Kuzuhara, Y. Ando, T. Inoue, Y. Okamoto, K. Kasahara, T. Nakayama, and H. Miyamoto, "AlGa_xN/GaN heterojunction FETs for high-power applications," *Electron. Commun. Jpn.* **86**, 52 (2003).
140. S. Nakamura and T. Mukai, "High-quality InGa_xN films grown on GaN films," *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1457 (1992).
141. H. Murakami, T. Asahi, H. Amano, K. Hiramatsu, N. Sawaki, and I. Akasaki, "Growth of Si-doped Al_xGa_(1-x)N on (0001) sapphire substrate by metalorganic vapor phase epitaxy," *J. Cryst. Growth* **115**, 648 (1991).
142. H. C. Guo, X. H. Zhang, W. Liu, A. M. Yong, and S. H. Tang, "Terahertz carrier dynamics and dielectric properties of GaN epilayers with different carrier concentrations," *J. Appl. Phys.* **106**, 63104 (2009).
143. T. Nagashima, K. Takata, S. Nashima, H. Harima, and M. Hangyo, "Measurement of electrical properties of GaN thin films using terahertz-time domain spectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 926 (2005).
144. T.-R. Tsai, S.-J. Chen, C.-F. Chang, S.-H. Hsu, T.-Y. Lin, and C.-C. Chi, "Terahertz response of GaN thin films," *Opt. Express* **14**, 4898 (2006).
145. H. P. Porte, D. Turchinovich, D. G. Cooke, and P. U. Jepsen, "Terahertz study of ultrafast dynamics in InGa_xN/GaN multiple quantum wells," *J. Phys.: Conf. Ser.* **193**, 12084 (2009).
146. A. V. Muravjov, D. B. Veksler, V. V. Popov, O. V. Polischuk, N. Pala, X. Hu, R. Gaska, H. Saxena, R. E. Peale, and M. S. Shur, "Temperature dependence of plasmonic terahertz absorption in grating-gate gallium-nitride transistor structures," *Appl. Phys. Lett.* **96**, 42105 (2010).
147. S. G. Engelbrecht, T. R. Arend, T. Zhu, M. J. Kappers, and R. Kersting, "Terahertz electromodulation spectroscopy of electron transport in GaN," *Appl. Phys. Lett.* **106**, 92107 (2015).
148. J. Friedrich, "Fraunhofer IISB," https://www.iisb.fraunhofer.de/content/dam/iisb/de/documents/presse_publicationen/pressemitteilungen/2014/Pressemitteilung_Fraunhofer-IISB-FCM-Freiberg_Galliumnitrid_HVPE_2014-09-18.pdf.
149. S. C. Jain and M. Willander, *Silicon-Germanium Strained Layers and Heterostructures*, 74th ed. (Elsevier, 2003).
150. M. A. Moram, C. S. Ghedia, D. V. S. Rao, J. S. Barnard, Y. Zhang, M. J. Kappers, and C. J. Humphreys, "On the origin of the threading dislocations in GaN films," *J. Appl. Phys.* **106**, 73513 (2009).
151. S. Das Bakshi, J. Sumner, M. J. Kappers, and R. A. Oliver, "The influence of coalescence time on unintentional doping in GaN/sapphire," *J. Cryst. Growth* **311**, 232 (2009).
152. R. A. Oliver, M. J. Kappers, J. Sumner, R. Datta, and C. J. Humphreys, "Highlighting threading dislocations in MOVPE-grown GaN using an in situ treatment with SiH₄ and NH₃," *J. Cryst. Growth* **289**, 506 (2006).
153. L. S. Tan, S. Prakash, K. M. Ng, A. Ramam, S. J. Chua, A. T. S. Wee, and S. L. Lim, "Formation of Ti/Al ohmic contacts on Si-doped GaN epilayers by low temperature annealing," *Semicond. Sci. Technol.* **15**, 585 (2000).
154. W. Benenson, J. W. Harris, H. Stocker, and H. Lutz, *Handbook of Physics*, 4th ed. (Springer, 2000).
155. H. Buchholz, *Elektrische und magnetische Potentialfelder*, 1st ed. (Springer, 1957).

156. H. Morkoc and S. N. Mohammad, "High-luminosity blue and blue-green gallium nitride light-emitting diodes," *Science* **267**, 51 (1995).
157. P. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors* (Springer, 1995).
158. E. Conwell and V. F. Weisskopf, "Theory of impurity scattering in semiconductors," *Phys. Rev.* **77**, 388 (1950).
159. P. Perlin, E. Litwin-Staszewska, B. Suchanek, W. Knap, J. Camassel, T. Suski, R. Piotrkowski, I. Grzegory, S. Porowski, E. Kaminska, and J. C. Chervin, "Determination of the effective mass of GaN from infrared reflectivity and Hall effect," *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1114 (1996).
160. W. Knap, H. Alause, J. M. Bluet, J. Camassel, J. Young, M. A. Khan, Q. Chen, S. Huant, and M. Shur, "The cyclotron resonance effective mass of two-dimensional electrons confined at the GaN/AlGa interface," *Solid State Commun.* **99**, 195 (1996).
161. M. Drechsler, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, T. Detchprohm, H. Amano, and I. Akasaki, "Determination of the conduction band electron effective mass in hexagonal GaN," *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1178 (1995).
162. C. Mavroidis, J. J. Harris, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, and Z. Bougrioua, "Detailed interpretation of electron transport in n-GaN," *J. Appl. Phys.* **93**, 9095 (2003).
163. C. Mavroidis, J. J. Harris, R. B. Jackman, I. Harrison, B. J. Ansell, Z. Bougrioua, and I. Moerman, "Multiple parallel conduction paths observed in depth-profiled n-GaN epilayers," *J. Appl. Phys.* **91**, 9835 (2002).
164. N. G. Weimann, L. F. Eastman, D. Doppalapudi, H. M. Ng, and T. D. Moustakas, "Scattering of electrons at threading dislocations in GaN," *J. Appl. Phys.* **83**, 3656 (1998).
165. P. J. Hansen, Y. E. Strausser, A. N. Erickson, E. J. Tarsa, P. Kozodoy, E. G. Brazel, J. P. Ibbetson, U. Mishra, V. Narayanamurti, S. P. Den Baars, and J. S. Speck, "Scanning capacitance microscopy imaging of threading dislocations in GaN films grown on (0001) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2247 (1998).
166. M. Kitamura and Y. Arakawa, "Pentacene-based organic field-effect transistors," *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 184011 (2008).
167. O. D. Jurchescu, J. Baas, and T. T. M. Palstra, "Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene," *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3061 (2004).
168. S. Lee, B. Koo, J. Shin, E. Lee, H. Park, and H. Kim, "Effects of hydroxyl groups in polymeric dielectrics on organic transistor performance," *Appl. Phys. Lett.* **88**, 162109 (2006).
169. V. K. Thorsmolle, R. D. Averitt, X. Chi, D. J. Hilton, D. L. Smith, A. P. Ramirez, and A. J. Taylor, "Ultrafast conductivity dynamics in pentacene probed using terahertz spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.* **84**, 891 (2004).
170. O. Ostroverkhova, D. G. Cooke, S. Shcherbyna, R. F. Egerton, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, and J. E. Anthony, "Bandlike transport in pentacene and functionalized pentacene thin films revealed by subpicosecond transient photoconductivity measurements," *Phys. Rev. B* **71**, 35204 (2005).
171. O. Ostroverkhova, D. G. Cooke, F. A. Hegmann, J. E. Anthony, V. Podzorov, M. E. Gershenson, O. D. Jurchescu, and T. T. M. Palstra, "Ultrafast carrier dynamics in pentacene, functionalized pentacene, tetracene, and rubrene single crystals," *Appl. Phys. Lett.* **88**, 162101 (2006).

-
172. M. Mottaghi and G. Horowitz, "Field-induced mobility degradation in pentacene thin-film transistors," *Org. Electron.* **7**, 528 (2006).
 173. M. Kiguchi, M. Nakayama, T. Shimada, and K. Saiki, "Electric-field-induced charge injection or exhaustion in organic thin film transistor," *Phys. Rev. B* **71**, 35332 (2005).
 174. F. Dinelli, M. Murgia, P. Levy, M. Cavallini, F. Biscarini, and D. M. de Leeuw, "Spatially correlated charge transport in organic thin film transistors," *Phys. Rev. Lett.* **92**, 116802 (2004).
 175. A. Dodabalapur, L. Torsi, and H. E. Katz, "Organic transistors. Two-dimensional transport and improved electrical characteristics," *Science* **268**, 270 (1995).
 176. L. F. Drummy and D. C. Martin, "Thickness-driven orthorhombic to triclinic phase transformation in pentacene thin films," *Adv. Mater.* **17**, 903 (2005).
 177. M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benziger, and S. R. Forrest, "Effects of film morphology and gate dielectric surface preparation on the electrical characteristics of organic-vapor-phase-deposited pentacene thin-film transistors," *Appl. Phys. Lett.* **81**, 268 (2002).
 178. J. C. Ousset, J. Leotin, S. Askenazy, M. S. Skolnick, and R. A. Stradling, "Cyclotron resonance measurements of the non-parabolicity of the conduction bands in silicon and germanium," *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9**, 2803 (1976).
 179. R. A. Stradling and V. V. Zhukov, "Cyclotron resonance of electrons in silicon at temperatures up to 200 K," *Proc. Phys. Soc.* **87**, 263 (1966).
 180. G. Dresselhaus, A. F. Kip, and C. Kittel, "Cyclotron resonance of electrons and holes in silicon and germanium crystals," *Phys. Rev.* **98**, 368 (1955).
 181. S. J. Allen Jr., D. C. Tsui, and J. V. Dalton, "Far-infrared cyclotron resonance in the inversion layer of silicon," *Phys. Rev. Lett.* **32**, 107 (1974).
 182. M. Ohtomo, T. Suzuki, T. Shimada, and T. Hasegawa, "Band dispersion of quasi-single crystal thin film phase pentacene monolayer studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.* **95**, 123308 (2009).
 183. K. Hummer and C. Ambrosch-Draxl, "Electronic properties of oligoacenes from first principles," *Phys. Rev. B* **72**, 205205 (2005).
 184. A. Troisi and G. Orlandi, "Band structure of the four pentacene polymorphs and effect on the hole mobility at low temperature," *J. Phys. Chem. B* **109**, 1849 (2005).
 185. S. Fratini, D. Mayou, and S. Ciuchi, "The transient localization scenario for charge transport in crystalline organic materials," *Adv. Funct. Mater.* **26**, 2292–2315 (2016).
 186. Y. Tsutsui, G. Schweicher, B. Chattopadhyay, T. Sakurai, J.-B. Arlin, C. Ruzie, A. Aliev, A. Ciesielski, S. Colella, A. R. Kennedy, V. Lemaury, Y. Olivier, R. Hadji, L. Sanguinet, F. Castet, S. Osella, D. Dudenko, D. Beljonne, J. Cornil, P. Samori, S. Seki, and Y. H. Geerts, "Unraveling unprecedented charge carrier mobility through structure property relationship of four isomers of didodecyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene," *Adv. Mater.* **28**, 7106–7114 (2016).
 187. H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, and T. Yui, "Highly soluble [1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene (BTBT) derivatives for high-performance, solution-processed organic field-effect transistors," *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15732–15733 (2007).
 188. R. Hofmockel, U. Zschieschang, U. Kraft, R. Rödel, N. H. Hansen, M. Stolte, F. Würthner, K. Takimiya, K. Kern, J. Pflaum, and H. Klauk, "High-mobility organic thin-film transistors based

- on a small-molecule semiconductor deposited in vacuum and by solution shearing," *Org. Electron.* **14**, 3213–3221 (2013).
189. S. Colella, C. Ruzie, G. Schweicher, J.-B. Arlin, J. Karpinska, Y. Geerts, and P. Samorì, "High mobility in solution-processed 2,7-Dialkyl-[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophenebased field-effect transistors prepared with a simplified deposition method," *ChemPlusChem* **79**, 371 (2014).
 190. S. Seki, A. Saeki, T. Sakurai, and D. Sakamaki, "Charge carrier mobility in organic molecular materials probed by electromagnetic waves," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 11093–11113 (2014).
 191. W. Choi, Y. Tsutsui, T. Sakurai, and S. Seki, "Complex permittivity analysis revisited. Microwave spectroscopy of organic semiconductors with resonant cavity," *Appl. Phys. Lett.* **110**, 153303 (2017).
 192. C. H. Kim, O. Yaghmazadeh, D. Tondelier, Y. B. Jeong, Y. Bonnassieux, and G. Horowitz, "Capacitive behavior of pentacene-based diodes. Quasistatic dielectric constant and dielectric strength," *J. Appl. Phys.* **109**, 83710 (2011).
 193. T. Uemura, K. Nakayama, Y. Hirose, J. Soeda, M. Uno, W. Li, M. Yamagishi, Y. Okada, and J. Takeya, "Band-like transport in solution-crystallized organic transistors," *Curr. Appl. Phys.* **12**, 87–91 (2012).
 194. T. Ando, A. B. Fowler, and F. Stern, "Electronic properties of two-dimensional systems," *Rev. Mod. Phys.* **54**, 437 (1982).
 195. C. F. Klingshirn, *Semiconductor Optics* (Springer, 2007).
 196. C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (John Wiley & Sons, 1983).
 197. K. Takagi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, "High operational stability of solution-processed organic field-effect transistors with top-gate configuration," *Org. Electron.* **32**, 65–69 (2016).
 198. P. A. Bobbert, A. Sharma, S. G. J. Mathijssen, M. Kemerink, and D. M. de Leeuw, "Operational stability of organic field-effect transistors," *Adv. Mater.* **24**, 1146–1158 (2012).
 199. S. G. J. Mathijssen, M. Cölle, H. Gomes, E. C. P. Smits, B. de Boer, I. McCulloch, P. A. Bobbert, and D. M. de Leeuw, "Dynamics of threshold voltage shifts in organic and amorphous silicon field-effect transistors," *Adv. Mater.* **19**, 2785 (2007).
 200. H. L. Gomes, P. Stallinga, F. Dinelli, M. Murgia, F. Biscarini, D. M. de Leeuw, T. Muck, J. Geurts, L. W. Molenkamp, and V. Wagner, "Bias-induced threshold voltages shifts in thin-film organic transistors," *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3184–3186 (2004).
 201. H. Sirringhaus, "Reliability of organic field-effect transistors," *Adv. Mater.* **21**, 3859–3873 (2009).
 202. B. Lee, A. Wan, D. Mastrogiovanni, J. E. Anthony, E. Garfunkel, and V. Podzorov, "Origin of the bias stress instability in single-crystal organic field-effect transistors," *Phys. Rev. B* **82**, 85302 (2010).
 203. A. Salleo and R. A. Street, "Light-induced bias stress reversal in polyfluorene thin-film transistors," *J. Appl. Phys.* **94**, 471 (2003).

-
204. C. Tanase, E. J. Meijer, P. W. M. Blom, and D. M. de Leeuw, "Local charge carrier mobility in disordered organic field-effect transistors," *Org. Electron.* **4**, 33 (2003).
 205. H. Klauk, *Organic Electronics*, 1st ed. (Wiley-VCH, 2006).
 206. T. N. Ng, J. A. Marohn, and M. L. Chabinyc, "Comparing the kinetics of bias stress in organic field-effect transistors with different dielectric interfaces," *J. Appl. Phys.* **100**, 84505 (2006).
 207. A. Salleo and R. A. Street, "Kinetics of bias stress and bipolaron formation in polythiophene," *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **70**, 235324 (2004).

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

AC	Wechselstrom
AFM	englisch: atomic force microscopy
ARPES	englisch: angle-resolved photoemission spectroscopy
BCB	Benzocyclobuten
CV	englisch: capacitance-voltage
CVD	chemische Abscheidung aus der Gasphase
DC	Gleichstrom
FET	Feldeffekttransistor
FIR	Ferninfrarote Strahlung
LED	englisch: light emitting diode
MIS	englisch: metal-insulator-semiconductor
PVD	physikalische Abscheidung aus der Gasphase
RFID	englisch: radio-frequency identification
TD	englisch: threading dislocation
TDD	englisch: threading dislocation density
THz	Terahertz
THz-EMS	THz-elektromodulations-Spektroskopie
UV	Ultraviolette Strahlung
VIS	Sichtbare Strahlung
XRD	englisch: X-ray diffraction

Lateinische Symbole

A	Fläche
A_H	Hall-Koeffizient
a	Gitterkonstante
b	Gitterkonstante; Räumlich: Breite
C	Kapazität
\mathcal{C}	Korrelationssignal
c	Gitterkonstante
c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum: $299.79 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$
c_n	Im Drude-Smith-Modell: Anteil des ursprünglichen Impulses, welcher nach der n -ten Streuung erhalten bleibt
d	Räumlich: Dicke
D	Apertur
e	Elementarladung: $1.6022 \dots \cdot 10^{-19} \text{ C}$
E	Elektrisches Feld
E_{THz}	Elektrisches Feld eines THz-Pulses
$E_a(t)$	Elektrisches Feld eines THz-Pulses. Probe im Gleichgewicht.
$E_b(t)$	Elektrisches Feld eines THz-Pulses. Probe moduliert.
ΔE	Differentielles THz-Signal $E_a - E_b$
\mathcal{E}	Energie
\mathcal{E}_c	Energie der Leitungsbandkante
\mathcal{E}_v	Energie der Valenzbandkante
\mathcal{E}_F	Fermienergie
\mathcal{F}	Relative Messabweichung
f_B	Brennweite
f	Volumen- oder Flächenanteil
f_{Sample}	Abtastfrequenz
g	Anzahl
H	Magnetisches Feld
\hbar	Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum: $6.5821 \dots \cdot 10^{-16} \text{ eV s}$
i	Zähler

\mathcal{I}	Intensität elektromagnetischer Strahlung
I	Strom
I_p	Strom einer Fotodiode
$I_{DS,sat}$	Sättigungsstrom
j	Zähler
k	Wellenvektor
l	Räumlich: Länge, Abstand, Auslenkung
m^*	Effektive Masse
m_e	Masse eines freien Elektrons: $9.1094 \cdot 10^{-31}$ kg
m_h	Masse eines Lochs
N	Räumliche Dimension: 1, 2 oder 3
N_{dot}	Dotierdichte
n	Ladungsträgerdichte
P	Polarisationsdichte
R	Widerstand
r_H	Hall-Faktor
r_{ij}	Reflexionskoeffizient von Material i nach Material j
r_{41}	elektrooptischer Koeffizient eines elektrooptischen Kristalls
r_{TD}	Radius einer TD
s	Standardabweichung
SNR	Signal-Rausch-Verhältnis
SNR^*	Spezifisches Signal-Rausch-Verhältnis
t_{ij}	Transmissionskoeffizient von Material i nach Material j
t	Zeit
t_{opt}	Zeitlicher Versatz gepulster Strahlung
T	Temperatur
T_{int}	Integrationszeit
U	Spannung
U_{mod}	Modulationsspannung bei der THz-EMS
U_{bi}	Diffusionsspannung
U_{th}	Schwellenspannung
v_d	Driftgeschwindigkeit

Δw	Breite der Modulationszone bei Elektromodulation
x	Ortsvektor
y	Ortsvektor
z	Ortsvektor
Z_0	Wellenimpedanz des Vakuums: 376.73... Ω

Griechische Symbole

α	Extinktionskoeffizient
β	Parameter der gestreckten Exponentialfunktion
γ	Steurate
ϵ	Permittivität
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante: $8.8541... \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$
$\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}$	Effektive relative Permittivität eines Komposits
ϵ_r	Relative Permittivität
η	Brechungsindex
θ	Winkel
λ	Wellenlänge
λ_c	Eindimensionale Ladungsträgerdichte
μ	Mobilität
μ_{AC}	Hochfrequente Mobilität
μ_0	Magnetische Feldkonstante: $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N A}^{-2}$
μ_{eff}	Effektive Mobilität eines Komposits
μ_g	Mobilität innerhalb eines Kornes
μ_b	Mobilität innerhalb der Korngrenzen
μ_H	Hall-Mobilität
μ_{THz}	Mobilität mit THz ermittelt
μ_{hh}	Mobilität schwerer Löcher
ν	Frequenz
π	Kreiszahl: 3.1415...
ρ	Spezifischer Widerstand

$\tilde{\sigma}$	Leitfähigkeit
$\tilde{\sigma}_{\text{eff}}$	Effektive Leitfähigkeit eines Komposits
σ_{DC}	Gleichstromleitfähigkeit
τ	Streuzeit nach Drude
τ_{DS}	Streuzeit nach Drude-Smith
τ_{Str}	thermische Freigabezeit
ϕ	Elektrisches Potential
ω	Kreisfrequenz
ω_{Pl}	Plasmafrequenz
ω_0	Tailenradius eines Gauß-Strahls

Publikationen

Artikel in Fachjournalen:

- 1) **T. R. Arend**, A. Wimmer, G. Schweicher, B. Chattopadhyay, Y. H. Geerts, and R. Kersting. Band transport and trapping in Didodecyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene probed by terahertz spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 5444-5449 (2017); DOI: 10.1021/acs.jpcllett.7b02304
- 2) **T. R. Arend**, M. Tönnies, P. Reisbeck, C. J. P. Rieckmann, and R. Kersting. Physical vapor deposition of methylammonium tin iodide thin films. *Phys. Status Solidi A* 214, No. 6, 1600796 (2017); DOI: 10.1002/pssa.201600796
- 3) S. G. Engelbrecht, **T. R. Arend**, T. Zhu, M. J. Kappers, and R. Kersting. Terahertz electromodulation spectroscopy of electron transport in GaN. *Appl. Phys. Lett.* 106, 092107 (2015); DOI: 10.1063/1.4914326
- 4) S. G. Engelbrecht, M. Prinz, **T. R. Arend**, and R. Kersting. Terahertz spectroscopy on hole transport in Pentacene thin films. *Appl. Phys. Lett.* 105, 012101 (2014); DOI: 10.1063/1.4887237

Publikation Nr. 2 wurde mit dem „Editor’s Choice Award“ des Journals „physica status solidi a“ ausgezeichnet.

Konferenzbeiträge:

- 1) Vortrag:
T. R. Arend, S. G. Engelbrecht and R. Kersting;
Terahertz study of hole transport in pentacene thin films;
German Terahertz Conference, Dresden, Juni 2015
- 2) Poster:
T. R. Arend, S. G. Engelbrecht, M. J. Kappers und R. Kersting;
Terahertz spectroscopy of electron transport in GaN;
DPG Spring Meeting, Berlin, März 2014.
- 3) Tagungsband:
S. G. Engelbrecht, M. Prinz, **T. R. Arend**, and R. Kersting. Terahertz study of hole

transport in Pentacene thin films. Proc. SPIE 9185, Organic Field-Effect Transistors XIII; and Organic Semiconductors in Sensors and Bioelectronics VII, 91850S (2014); DOI: 10.1117/12.2060817

4) Vortrag:

T. R. Arend, S. G. Engelbrecht and R. Kersting;

Terahertz study of hole transport in pentacene thin films;

Workshop on Photonics and Optoelectronics, Riezlern, September 2014.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Photonik und Optoelektronik der LMU München angefertigt. Ich bedanke mich bei

- Herrn Prof. Dr. **Roland Kersting**, meinem Doktorvater, für die kompetente und stets konstruktive Betreuung dieser Arbeit.
- Herrn Prof. Dr. **Jochen Feldmann** und seiner Arbeitsgruppe für die Aufnahme in den Lehrstuhl und die Bereitstellung etlicher Gerätschaften und des Reinraums.
- Herrn Dr. **Stefan Engelbrecht**, meinem Arbeitskollegen, für die zahlreichen Diskussionen über die Grundlagen der Terahertz-Elektromodulations-Spektroskopie sowie für seine Vorarbeiten auf diesem Gebiet.
- Herrn Dr. **Franz Werkmeister** für zahlreiche Diskussionen über den Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern.
- Herrn Prof. Dr. **Yves Geerts** von der „Universite Libre De Bruxelles“ und seinen Mitarbeitern für die erfolgreiche Zusammenarbeit bei der Untersuchung des Ladungstransportes in C_{12} -BTBT- C_{12} -Dünnschichten sowie der anschließenden Publikation der Ergebnisse.
- Herrn Dr. **Menno Kappers** von der „University of Cambridge“ und seinen Mitarbeitern für die erfolgreiche Zusammenarbeit bei der Untersuchung des Ladungstransportes in Galliumnitrid-Dünnschichten sowie der anschließenden Publikation der Ergebnisse.
- allen **Diplom-, Master- und Bachelorstudenten** der Arbeitsgruppe für die tatkräftige Unterstützung bei der Herstellung und Charakterisierung zahlreicher Proben.
- Herrn **Jürgen Aust** und seinem Team aus der Feinmechanik-Werkstatt für die stets kompetente und rasche Unterstützung bei der Entwicklung und Herstellung zahlreicher Komponenten für Versuchsaufbauten.
- Frau **Gerlinde Adam** (Sekretariat), Herrn **Stefan Niedermaier** (Labor, Reinraum, Mechanik uvm.), Herrn **Stephan Manus** (Elektronik), Herrn **Philipp Altpeter**

(Reinraum), Herrn **Christian Holopierek** (Elektronik), Herrn **Matthias Tischler** (IT), Frau **Katja Lyons** (CTA) und den übrigen technischen und administrativen Mitarbeitern des Instituts, für die vielfältige Unterstützung während dieser Arbeit.

- Frau **Catharina Ronniger**, Herrn **Wolfgang Noichl**, Herrn **Malte Peters** und Herrn **Curt Ronniger** für das ausdauernde und sorgfältige Korrekturlesen des Manuskripts.
- dem **Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD)** für die Förderung einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Daoud (City University of Hong Kong).
- der „**Wilhelm und Else Heraeus-Stiftung**“ für die Förderung meiner Teilnahme an der DPG-Frühjahrstagung 2014.

Abschließend gilt mein Dank auch den Menschen in meinem privaten Umfeld, als da wären:

- meine Großeltern **Johann und Anna Maria Forster**, sowie meine Eltern **Thomas und Manuela Arend**. Sie haben mir durch ihre Unterstützung eine Ausbildung ermöglicht, die für das Gelingen dieser Arbeit essentiell war.
- meine Freundin **Catharina Ronniger** und ihre Eltern **Curt und Karin Ronniger**. Dank ihrer Unterstützung und ihrem Verständnis konnte ich mich dieser Arbeit mit der notwendigen Intensität und Dauer widmen.